



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966- São Luís – MA

Centro de Ciências Sociais, da Saúde e Tecnologia – CCSST

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



Antônia Millena de Oliveira Lima

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TeO_2 NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, TÉRMICAS, ÓPTICAS E
ESPECTROSCÓPICAS EM VIDROS CÁLCIO
BOROTELURETOS DOPADOS COM Yb_2O_3**

Orientador: Prof. Dr. Marcio José Barboza

Coorientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

Imperatriz

Dezembro de 2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM



Antônia Millena de Oliveira Lima

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TeO_2 NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, TÉRMICAS, ÓPTICAS E
ESPECTROSCÓPICAS EM VIDROS CÁLCIO
BOROTELURETOS DOPADOS COM Yb_2O_3**

Orientador: Prof. Dr. Marcio José Barboza

Coorientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para a obtenção do título de Mestre.

Imperatriz

Dezembro de 2016

*Aos meus pais, Francilon e Cilene, pelo carinho, amor e,
principalmente, pelo incentivo na busca dos meus sonhos.
Obrigada!*

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender o desconhecido.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas às vezes que me tornou mais forte.

Aos meus pais, Francilon e Cilene, pela educação, amor e tempo que me foi dedicado.

Ao meu irmão, Matheus, por entender minha ausência física e por todo o amor que tem por mim.

Aos meus avós, tias e tios, primas e primos, por todo o apoio e carinho para comigo.

Em especial ao meu padrinho, José Maria Siqueira, *in memoriam*, por todo o amor, carinho, por sempre acreditar em mim, e por me incentivar sempre a seguir meus estudos.

Aos meus amigos do Ceará, em especial a Andreza, Ivna, Leyliane e Glauco Delano, pelo apoio e amizade.

Aos meus amigos do Residencial Guerra, pelos momentos de descontração que fizeram a caminhada ser menos árdua e mais divertida.

Aos meus colegas de turma Carlos Alberto, Mayanne Gomes e Rilleands pela união e parceria durante toda nossa jornada.

À Francisca Célia, por seu companheirismo, amizade e compreensão.

Aos meus amigos do LEOF: Thiago Lodi, Ludimila, Bernardo Rurick, Natácia Dantas, Luana Alves, Glauco Hebert, Julieteh Dias e Edson Paz por toda a união e carinho.

Em especial, aos meus amigos do eterno Roça de Milho. Que um dia possamos conversar não mais sobre nossos sofrimentos da vida de liso, mas sim que temos muita grana.

Aos meus amigos da UEM: Pablo, Giselly, Patrick, Otávio, Elton, Vitor, Fábio, Ângela, Renan, Robson, Marcelo e Raquel, por ter me acolhido tão bem no período que estive em Maringá.

Aos meus irmãos Diogo Brito e Jheimison Gomes, por dividir os melhores momentos durante esse tempo. Pela descontração, risadas e estudos a fim de resolvermos nossas mais confusas dúvidas.

Aos amigos Ana e Laécio, a quem guardo profunda gratidão, pelo amor, amizade, apoio, carinho e atenção. Pelos ensinamentos e conselhos que levarei para toda a vida.

À Andréia Cardoso, a quem guardo profunda admiração e respeito, por todo carinho, pelas conversas, conselhos e risadas.

À Hellen Pantoja pela atenção e carinho. Por ser uma amiga paciente, acolhedora e mãe do neném mais lindo, Dudu, a quem guardo muito amor e sou muito grata por me fazer tão bem sempre.

À Nayane Queiroz, com quem compartilhei a maior parte do meu tempo durante essa jornada. Pelos momentos de estudo, pelas conversas, momentos de descontração, ajuda nas decisões tomadas, pelo cuidado quando mais precisei, pela grande amizade e companheirismo.

Ao Marcelo Sandrini pela colaboração e disponibilidade com os membros desta pesquisa.

À Profa. Dra. Francielle Sato pela ótima receptividade durante o período em que passei estagiando na UEM.

Ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto pela disponibilidade em colaborar com esta pesquisa.

À todos os professores, alunos e servidores que fazem parte da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais.

À Profa. Dra. Franciana Pedrochi, a quem tenho enorme carinho e admiração, por todas as palavras ditas sempre na hora certa e por me impulsionar a ser uma pessoa melhor e mais determinada. Pela paciência, brincadeiras e carinho.

Ao Prof. Dr. Alysson Steimacher, meu coorientador e amigo, pelos momentos de descontração e risadas, pelos ensinamentos e pela colaboração e orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcio José Barboza, meu orientador, que acima de tudo é um amigo que levarei para sempre. Pelos “carões” que me fizeram procurar dar o melhor de mim nesta pesquisa e pelo carinho e amizade que foi construída e hoje está solidificada.

Aos membros da banca pela disponibilidade em avaliar e contribuir este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UFMA – Campus de Imperatriz.

Às Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e Universidade Estadual de Maringá (UEM);

Ao CNPq, a CAPES e a FAPEMA pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas a síntese e caracterização dos vidros Cálcio Boroteluretos dopados com óxido de itérbio (Yb_2O_3). As medidas de densidade, difratometria de raios-X, Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Térmica Diferencial (DTA), calor específico, índice de refração, absorção óptica, luminescência e tempo de vida foram realizadas para estudar a influência da concentração de TeO_2 nas propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas da série vítrea. Também foram calculados os parâmetros polarizabilidade eletrônica e seção de choque de absorção e emissão. Os difratogramas de DRX confirmaram a natureza amorfa de todas as amostras. A densidade e o volume molar aumentaram com o aumento do conteúdo de TeO_2 . Os resultados das espectroscopias Raman e FTIR mostraram que a rede vítrea é formada por estruturas BO_3 , BO_4 , TeO_3 , TeO_{3+1} e TeO_4 , que houve uma diminuição na energia de fônons e um aumento dos NBO's com o aumento da concentração de TeO_2 . Os resultados de DTA mostraram a diminuição das temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura de início de cristalização (T_x), e um aumento na estabilidade térmica ($T_x - T_g$), com valores acima de $100\text{ }^\circ\text{C}$ para todas as amostras, com o aumento da quantidade de TeO_2 . O calor específico apresentou uma redução com o aumento de TeO_2 devido à entalpia de ligação Te-O ser menor quando comparada com a entalpia de ligação B-O, necessitando de menos energia para vibrar ou ser rompida. Os valores de índice de refração e polarizabilidade eletrônica aumentam com o maior teor de TeO_2 , esta última explicada pela maior polarizabilidade eletrônica do íons Te^{4+} quando comparado aos íons B^{3+} e Ca^{2+} . A absorção óptica dos vidros Yb:CaBTeX apresentou uma banda na região entre 900-1050 característica do Yb^{3+} , comprovando a dopagem do material. O *band gap* óptico e a intensidade de emissão diminuíram com o aumento do conteúdo de TeO_2 , devido ao aumento dos NBO's e a diminuição dos íons por centímetro cúbico (N). O tempo de vida não sofreu variação, dentro do erro, com o aumento da concentração de TeO_2 . Os valores para seção de choque de absorção e emissão não sofrem variações significativas com o aumento do teor de TeO_2 , apresentando altos valores quando comparados aos vidros teluretos e fosfatos. As análises dos dados mostraram que os vidros Yb:CaBTeX apresentam boas propriedades que os tornam bons candidatos a serem utilizados como dispositivos fotônicos.

Palavras-chaves: Vidros Cálcio Boroteluretos, concentração de TeO_2 , íon Yb^{3+} .

ABSTRACT

This research presents the synthesis and characterization of Yb³⁺ - doped calcium borotellurite glasses (Yb:CaBTeX). Density, DRX, DTA, specific heat, refractive index, electronic polarizability, optical absorption, luminescence and lifetime measurements were performed to investigate the structural, thermal, optical and spectroscopic properties of Yb:CaBTeX as a function of TeO₂ content. The density increased with TeO₂ concentration and DRX pattern confirmed the amorphous structure of all samples. The FTIR and Raman spectroscopic indicate the presence of TeO₄, TeO₃, TeO₃₊₁, BO₄ and BO₃ units in the network structure. The increase of TeO₂ increases the NBO's and decreases the phonon energy. The DTA analysis shows a decrease of glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_x) with increase of TeO₂. Also, the addition of TeO₂ increases the thermal stability, which presented values above 100 °C for all samples. The specific heat values show a decrease with TeO₂ increase, because the bonding enthalpy Te – O is smaller than B – O, consuming less energy to be broken or to vibrate. The refractive index and electronic polarizability values increase with TeO₂ content, because Te⁴⁺ ions presents larger polarizability than B³⁺ and Ca²⁺ ions. The energy band gap and emission intensity of Yb³⁺ decrease with the increase of TeO₂ content, due to the increase of NBO's and the decrease number of ions per cubic centimeter (*N*), respectively. There was no variation within the errors, for the radiative lifetime of the Yb:CaBTeX samples. The absorption and emission cross section do not present variation with TeO₂ addition and the calculated values are higher than tellurite and phosphate glasses. The analyses showed that Yb³⁺-doped calcium borotellurite glass feature good combinations of properties, which make them good candidates to be used as photonics devices.

Keyword: Calcium borotellurite glasses, TeO₂ content, Yb³⁺ ion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas a) cristalina e b) amorfa [19].....	5
Figura 2. Volume específico em função da Temperatura [23].....	7
Figura 3. Arranjo estrutural para a) TeO_4 , b) TeO_{3+1} e c) TeO_3 [7].	9
Figura 4. Estrutura do anel de boroxol (B_3O_6) [31].....	10
Figura 5. Estruturas de grupos boratos.	11
Figura 6. Fração de unidades BO_4 em função da concentração de Te [40].....	12
Figura 7. Coeficiente de absorção para os vidros CaBTeX ($X = 20, 25, 30, 35, 40$ e 50% de TeO_2 em massa) [7].	13
Figura 8. Esquema dos níveis de energia do íon itérbio (Yb^{3+}).	16
Figura 9. Foto das fatias dos vidros Yb:CaBTe polidas opticamente.	19
Figura 10. Representação dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.	21
Figura 11. Curva de DTA para o vidro Yb:CaBTe_{10} apresentando a determinação dos valores de T_g e T_x	24
Figura 12. Montagem utilizada para as medidas de índice de refração [20].....	26
Figura 13. (a) Monitoramento da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe na amostra e (b) ajuste desses dados experimentais para determinação do ângulo de Brewster para a amostra Yb:CaBTe_{22}	27
Figura 14. Determinação do <i>band gap</i> para a amostra Yb:CaBTe_{31}	29
Figura 15. Montagem utilizada para as medidas de luminescência.	30
Figura 16. Montagem utilizada para as medidas de tempo de vida [24].....	31
Figura 17. Curva de decaimento do tempo de vida para a amostra Yb:CaBTe_{22}	31
Figura 18. Difrátogramas de raios-X dos vidros Yb:CaBTeX	34
Figura 19. Densidade e Volume Molar em função da concentração de TeO_2 para vidros Yb:CaBTeX	35
Figura 20. a) Espectros Raman para as amostras Yb:CaBTeX e b) Espectros Raman deconvoluídos para as amostras Yb:CaBTe_{10} , Yb:CaBTe_{22} e Yb:CaBTe_{54}	38
Figura 21. a) Espectros FTIR para as amostras Yb:CaBTeX . b) Espectro FTIR da amostra Yb:CaBTe_{10} com as deconvoluções da região entre 400 a 1800 cm^{-1}	39
Figura 22. T_g , T_x e $T_x - T_g$ para as amostras Yb:CaBTeX em função da concentração de TeO_2	42
Figura 23. Calor específico em função da concentração em % em massa de TeO_2 para as amostras Yb:CaBTeX	43

Figura 24. Índice de refração para o comprimento de onda de 632,8 nm em função da concentração de TeO ₂ para as amostras Yb:CaBTeX.	44
Figura 25. Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de TeO ₂ para os vidros Yb:CaBTeX.	45
Figura 26. Espectros de coeficiente de absorção óptica para as amostras Yb:CaBTeX. ...	46
Figura 27. Borda das bandas do coeficiente de absorção óptica, com $m = 2$, para as amostras Yb:CaBTeX.	47
Figura 28. Energia do <i>band gap</i> óptico em função da concentração de TeO ₂ para as amostras Yb:CaBTeX.	48
Figura 29. Seção de choque de Absorção para os vidros Yb:CaBTe10 e Yb:CaBTe22.	49
Figura 30. Seção de Choque de Emissão para os vidros Yb:CaBTe10 e Yb:CaBTe22.	50
Figura 31. Espectros de Luminescência para os Vidros Yb:CaBTeX. No detalhe apresenta a intensidade do pico em 975 nm.	51
Figura 32. Tempo de vida radiativo e distância interiônica em função do conteúdo de TeO ₂ para as amostras Yb:CaBTeX.	52
Figura 33. Esquema detalhado do calorímetro.	63
Figura 34. Esquema experimental para as medidas de calor específico.	64
Figura 35. Curvas de decaimento térmico para o substrato e sistema.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Lantanídeos e suas configurações eletrônicas [47].	14
Tabela 2. Fórmula química e grau de pureza dos reagentes que compõe os vidros Yb:CaBTeX.	18
Tabela 3. Composição das Amostras Yb:CaBTeX e temperaturas de fusão (TF) e tratamento térmico (TT).	19
Tabela 4. Valores de massa molar, densidade, refatividade molar e polarizabilidade eletrônica para os vidros Yb:CaBTeX.	36
Tabela 5. Energia de fônons para os vidros Yb:CaBTeX.	40
Tabela 6. Valores da temperatura de transição vítrea (Tg), da temperatura de início de cristalização (Tx) e parâmetro de estabilidade térmica (Tx – Tg) para as amostras Yb:CaBTeX.	41
Tabela 7. Número de íons/cm ³ (N), distância interiônica (d), tempo de vida (t ₀), energia do <i>band gap</i> óptico (E _{opt}) e seções de choque de absorção σ_{abs} e emissão σ_{emi} para os vidros Yb:CaBTeX.	50
Tabela 8. Parâmetros, valores e unidades utilizadas para o cálculo da seção de choque de emissão.	68

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - Introdução.....	1
CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica	3
2.1. Síntese Histórica sobre Vidros	3
2.2 Definição de Vidros.....	4
2.3. Transição Vítreas	7
2.4. Composição dos vidros óxidos	8
2.5. Vidros Boroteluretos.....	8
2.5.1. Vidros Teluretos	8
2.5.2. Vidros Boratos	10
2.5.3. Vidros Boroteluretos.....	11
2.6. Terras Raras	13
CAPÍTULO 3 - Metodologia	18
3.1. Preparação das Amostras.....	18
3.2.1. Análises Estruturais.....	20
3.2.1.1. Difração de raios-X.....	20
3.2.1.2. Densidade.....	20
3.2.1.3. Espectroscopia Raman	21
3.2.1.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	22
3.1.2. Análises Térmicas.....	23
3.1.2.1. Análise Térmica Diferencial (DTA)	23
3.1.2.2. Calor Específico.....	25
3.1.3. Análises Ópticas e Espectroscópicas	25
3.1.3.1. Índice de Refração	25
3.1.3.2. Polarizabilidade Eletrônica	27
3.1.3.3. Absorção Óptica.....	28
3.1.3.4. Luminescência e Tempo de Vida.....	29
3.1.3.5. Seções de choque de Absorção e Emissão.....	32
CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussões	34
4.1. Análises Estruturais	34
4.1.1. Difração de raios-X.....	34
4.1.2. Densidade e Volume molar.....	34
4.1.3. Espectroscopia Raman	36
4.1.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	39

4.2. Análises Térmicas.....	41
4.2.1. <i>Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	41
4.2.2. <i>Calor Específico</i>	42
4.3. Análises Ópticas e Espectroscópicas	43
4.3.1. <i>Índice de Refração</i>	43
4.3.2. <i>Polarizabilidade Eletrônica</i>	44
4.3.3. <i>Absorção Óptica</i>	45
4.3.4. <i>Seção de Choque de Absorção e Emissão</i>	48
4.3.5. <i>Luminescência e Tempo de Vida</i>	51
CAPÍTULO 5 - Conclusão e Perspectivas	53
3. REFERÊNCIAS	54
4. APÊNDICES.....	63
A. <i>Medidas de Calor Específico para as amostras Yb:CaBTeX</i>	63
B. <i>Cálculo da seção de choque de absorção e emissão</i>	67

CAPÍTULO 1 - Introdução

Os vidros são materiais versáteis que estão muito presentes no dia-a-dia. Quanto à suas diversas aplicações, pode-se destacar o uso como utensílios domésticos, subproduto na indústria automobilística, na construção civil, em materiais de laboratórios como lentes de microscópios e vidrarias e em dispositivos tecnológicos como as fibras ópticas e laser de estado sólido. Nestes últimos, se destacam frente aos cristais por apresentarem qualidades como facilidade de produção e conformação exibindo alta qualidade óptica, e uma maior resistência a mudanças bruscas de temperatura.

Com o desenvolvimento dos dispositivos tecnológicos, pesquisas estão sendo desenvolvidas a fim de obter novos materiais que proporcionem uma melhor qualidade de fabricação e desempenho desses dispositivos. Dentre os materiais utilizados para tais fins, os vidros ópticos se sobressaem e ganham expressividade devido à possibilidade de variações nas suas propriedades com a mudança na composição. Portanto, os vidros ópticos estão sendo muito pesquisados por apresentarem propriedades ópticas desejáveis para o uso tecnológico.

Dentre os vidros ópticos, destacam-se os vidros silicatos, boratos, fosfatos, teluretos, germanatos e boroteluretos. Estes últimos, por sua vez, são formados por óxido de telúrio (TeO_2) e óxido de boro (B_2O_3) e têm ganhado expressividade na utilização em dispositivos fotônicos, devido às suas propriedades como alta estabilidade térmica, boa durabilidade química, facilidade de produção, boa transparência óptica, do UV ao infravermelho, e boa solubilidade de íons terras raras. [1–4]. Esse sistema vítreo binário vem sendo muito estudado por alguns pesquisadores como N. Elkhoshkhany e R.El-Mallawany [1], Zahra Ashur Said Mahraz e colaboradores [5] e Halimah M.K. e colaboradores [6] que têm analisado suas propriedades físicas, ópticas, térmicas, cinéticas e espectroscópicas, quando dopado com algum terra rara.

Vidros ópticos estão sendo desenvolvidos e estudados pelos pesquisadores do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) da Universidade Federal do Maranhão. Um dos objetivos deste grupo é a síntese e a caracterização de vidros ópticos que apresentem boas propriedades para sua utilização na área da fotônica. Um dos estudos feitos pelos pesquisadores do LEOF baseia-se na investigação das propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas de vidros boroteluretos [7].

Os vidros boroteluretos, sintetizados no LEOF, apresentam em sua composição dois modificadores de rede que os diferenciam dos demais já relatados na literatura, o óxido de Cálcio (CaO) e o fluoreto de Cálcio (CaF₂). Esses vidros apresentam boa habilidade de formação vítrea, boa solubilidade de íons terras raras, além de baixas temperaturas de transição vítrea (T_g) e alto índice de refração quando comparados aos vidros silicatos [8,9].

Os íons terras raras são adicionados às matrizes vítreas e modificam as propriedades espectroscópicas desses materiais. Um dos terras raras mais estudados como dopante em matrizes vítreas é o íon itérbio (Yb³⁺), pois apresenta algumas características como um diagrama de energia simples, com um nível no estado fundamental (²F_{7/2}) e um nível no estado excitado (²F_{5/2}), separados por um *gap* de energia de ~10000 cm⁻¹. Este alto *gap* de energia dificulta a ocorrência de relaxação por multifônon e decaimento não radiativo. Além disso, o Yb³⁺ apresenta um tempo de vida próximo a 1 ms, o que permite maior inversão de população para o estado excitado, que o torna candidato a ser utilizado em dispositivos ópticos [10–12].

Do disposto acima, este trabalho visa a síntese e a caracterização das amostras do sistema vítreo Cálcio Borotelureto com composição básica 10CaF₂ – (29,5 – 0,4x)CaO – (60 – 0,6x)B₂O₃ – xTeO₂ – 0,5Yb₂O₃ com x = 10, 16, 22, 31 e 54% mol, com intuito de estudar a influência do conteúdo de TeO₂ nas propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas do material.

Para a apresentação e discussão dos resultados, o trabalho encontra-se dividido em cinco capítulos. No capítulo dois, está apresentada uma revisão bibliográfica que engloba uma breve descrição sobre o histórico e definição de vidro, a transição vítrea, os processos de formação vítrea, os vidros ópticos (teluretos, boratos e boroteluretos) e o íon Yb³⁺. No capítulo três, está descrita a metodologia utilizada para sintetizar as amostras e uma sucinta explanação sobre as caracterizações realizadas, separadas por caracterizações estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas. Os resultados e discussões estão apresentados no capítulo quatro, os quais estão divididos em quatro seções, organizados de acordo com as discussões acerca das caracterizações estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas. O último capítulo exhibe a conclusão e as perspectivas para futuros trabalhos.

CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica

2.1. Síntese Histórica sobre Vidros

O vidro, do latim *vitrium*, constitui uma classe de materiais que ganhou versatilidade ao longo do tempo devido aos diversos estudos que envolviam suas características e possíveis aplicações. Sua diversidade de constituição lhe confere muitas características que possibilitam a classificação desses materiais como vidros semicondutores, vidros ópticos entre outros [13].

Os vidros, desde sua descoberta, sempre foram usados para diversas aplicações sejam elas como utensílios domésticos, adornos ou ferramentas. Zanotto [14] relata que foi em 4000 a.C., no Oriente Médio que, pela primeira vez, o homem produziu um vidro e que o mesmo era utilizado como adorno. Os Romanos, por sua vez, utilizaram a técnica de sopro para obter vidro.

Eles detinham materiais com alta qualidade que, com um refinamento, podiam obter joias e imitações de pedras preciosas. Naquela época, suas técnicas de produção vítrea eram consideradas segredos de família que deveriam ser passadas às gerações seguintes [13,15]. A arte de produzir vidro se espalhou da Itália para todas as províncias romanas. Os primeiros quatro séculos da Era Cristã ficaram conhecidos como a Primeira Idade de Ouro do Vidro [16].

A Segunda Idade de Ouro do Vidro ficou conhecida durante as cruzadas, na Idade Média, quando a produção do vidro ressurgiu próximo a cidade de Veneza com a síntese do vidro cal soda, conhecido como cristal. Na América do Norte, a fabricação de vidro iniciou nos Estados Unidos da América em 1608, porém não alavancou devido à falta de mão-de-obra. Em 1739, após algumas tentativas de reestabelecer as fábricas, Caspar Wistar construiu uma fábrica vidreira que operou por quase 40 anos [16].

Quanto aos vidros ópticos, esses materiais foram de suma importância para a evolução da ciência. Galileu Galilei foi o pioneiro no uso de vidros com alta transparência e homogeneidade para a fabricação de telescópios. Isaac Newton utilizou prismas, lentes e espelhos para seu trabalho de decomposição da luz [17].

No século XX as descobertas de novos elementos químicos possibilitou uma maior diversidade de vidros uma vez que foram sendo incorporados nas composições vítreas, permitindo, assim, que os materiais obtidos ganhassem novos campos de aplicação e uso. Com

isso novas classes de vidros foram surgindo como os vidros inorgânicos não óxidos, vidros haletos, vidros fluoretos, vidros metálicos e vidros orgânicos [17].

Ainda neste século houve o ápice da produção de vidro por meio da Revolução Industrial, principalmente pelas indústrias automotivas. Além disso, houve uma inovação das técnicas de produção desse material, como o processo de folha estirada com regulagem de espessura e o método de flutuação por meio de prensagem por cilindros. Com o avanço tecnológico, a utilização de vidros para a aplicação e inovação da área da tecnologia cresceu de forma considerável.

Durante os anos 1950, a ciência dos vidros ficou melhor compreendida. Em 1970 foram desenvolvidos fibras ópticas para uso em sistemas de comunicação a laser e vidros capazes de armazenar resíduos radioativos com segurança [16]. Contemporaneamente, os vidros influenciam na arquitetura moderna, uma vez que pode ser encontrado facilmente em nosso cotidiano como em janelas de casas e prédios, sistemas de comunicação e dispositivos tecnológicos utilizados em transmissão de dados e procedimentos cirúrgicos.

2.2 Definição de Vidros

Os sólidos, em sua maioria, possuem uma estrutura tridimensional organizada de maneira periódica, denominada estrutura cristalina, porém essa definição estrutural não se enquadra para os materiais vítreos. Os vidros possuem uma estrutura tridimensional desprovida de uma periodicidade a longo alcance, consistindo de um material amorfo ou sólido não cristalino.

Entretanto, não há uma definição de vidro unânime entre os cientistas. Muitos assumem que o vidro é um material formado pelo resfriamento rápido de um líquido, tornando-se rígido com o aumento progressivo da viscosidade. Outros consideram o vidro um material inorgânico, produto de uma fusão e um resfriamento, sem que haja o processo de cristalização.

Houve muitas tentativas para definir um vidro com base em propriedades como a viscosidade, uma vez que os vidros eram produzidos unicamente pelo método fusão-resfriamento. Para definir um vidro, portanto, era preciso entendê-los estruturalmente, então diversos estudos foram desenvolvidos e teorias foram estabelecidas. Lebedev desenvolveu a hipótese de Cristalito. Para ele, o vidro era um material fundido em que existiam pequenos cristais dispersos ao longo de sua estrutura. Outros cientistas, como Le Chatelier,

Frankenheim, Randall, Ruxby e Cooper haviam desenvolvido ideias similares [18]. Porém, atualmente essa hipótese não consegue explicar a estrutura vítrea.

A teoria de formação do vidro ganhou novos rumos quando Goldsmith sugeriu uma das primeiras e mais simples teorias que explicavam a formação vítrea. Goldsmith anunciou a fórmula geral do vidro como R_nO_m em que a razão entre os raios do cátion R e o ânion O estava entre 0,2 e 0,4, pois neste intervalo, os cátions estão circundados por 4 átomos de oxigênio, o que era observado para os vidros até então conhecidos. Logo depois, Zachariasen estendeu o trabalho de Goldsmith, utilizando a difração de raios X, para determinar que os átomos que compõem um vidro formam uma rede tridimensional desprovida de simetria e periodicidade [19].

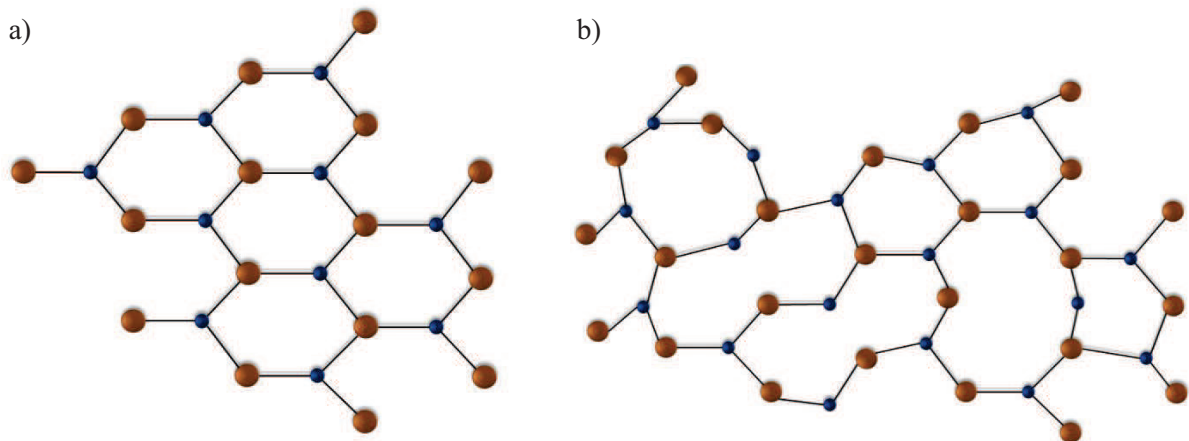


Figura 1. Estruturas a) cristalina e b) amorfa [19].

Proposta a rede tridimensional, ele ainda sugere que as forças interatômicas que agem em um material vítreo são comparáveis àquelas que atuam no cristal correspondente. Uma vez que Zachariasen considera os vidros materiais amorfos, ou seja, desprovidos de periodicidade e simetria, a estrutura tridimensional seria o fator determinante para diferenciar um cristal de um vidro. A Figura 1 retrata a diferença entre esses dois materiais.

Segundo Zachariasen [19], a composição química de um vidro não pode ser expressa por uma simples fórmula. Para ele, algumas regras para arranjos estruturais devem ser relevadas. As duas últimas condições se adequam aos vidros mais complexos quanto à sua composição.

- Os átomos de oxigênio (O) estão ligados a não mais que 2 cátions (R);
- O número de átomos de O em torno do R é pequeno;

- O átomo O em um arranjo poliedro não compartilha faces e arestas, apenas vértices;
- No mínimo 3 vértices são compartilhados, formando a rede vítrea tridimensional;
- A amostra apresenta uma alta concentração de cátions que estão rodeados por átomos de O tetraédrico e triangular;

Portanto, após essa teoria de formação vítrea, um vidro foi classificado como um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimensional estendida aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade [20].

Outros conceitos foram introduzidos por estudiosos. Zarzicki (1991) define o vidro como um “sólido não-cristalino que exibe um fenômeno de transição vítrea”. Vershneya (1994) retrata que o “vidro é um sólido que possui estrutura de um líquido, sólido não-cristalino, ou simplesmente um sólido amorfo considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica evidenciada pela técnica de difração de raios-X”. Para Shelby (1997), o vidro é um sólido amorfo completamente desprovido de ordem a longo alcance e estrutura periódica, exibindo um comportamento na região da transição vítrea [13,15].

Uma das definições mais completas para vidros é dada pelo comitê *U. S. National Research Council* que diz: “O vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que exibe uma temperatura de transição vítrea. Esta é definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação as suas respectivas fases cristalina e líquida” [21].

Assim, uma definição adequada para vidros é aquela na qual o vidro é retratado como um material amorfo com ausência total de periodicidade a longo alcance que exibe uma região de transição vítrea. Apesar dos conceitos acerca da falta de estruturas periódicas a longo alcance, os vidros, com mesma composição e produzidos em locais distintos, apresentam unidades estruturais semelhantes.

2.3. Transição Vítre

Apesar de ser produzido por uma variedade de métodos, a principal síntese de vidros ocorre pelo método fusão/resfriamento. Nesse processo, os componentes são fundidos em altas temperaturas e resfriados rapidamente. Essa etapa de resfriamento super rápido é necessário para que não haja a formação de uma estrutura cristalina. Para tanto, é imprescindível avaliar a variação do volume específico para um melhor entendimento desse processo [22].

Analisando a Figura 2, observa-se que o líquido pode apresenta dois comportamentos em função da variação de volume e temperatura. O primeiro ponto a ser destacado é a variação do volume específico do material em função da diminuição da temperatura. Ao diminuir a temperatura, o líquido fundido pode adquirir formas estruturais diversificadas e seu volume diminuirá uniformemente até chegar a temperatura de fusão (T_f). A partir da T_f , o volume específico em função da temperatura podem variar de duas formas, 1 e 2:

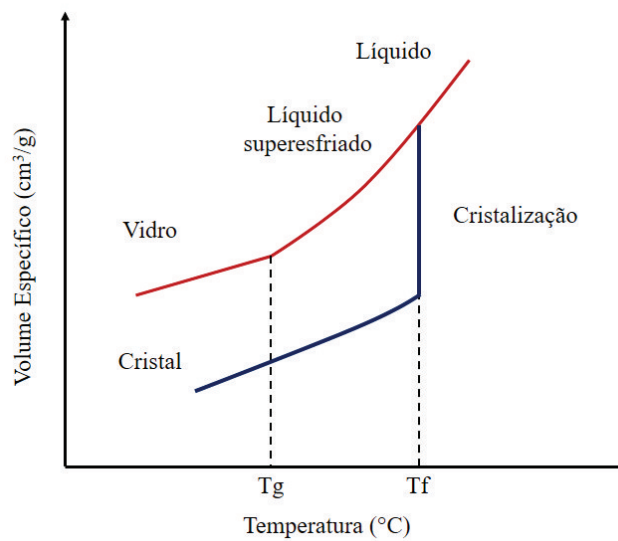


Figura 2. Volume específico em função da Temperatura [23].

1 - O material pode sofrer uma variação abrupta do volume específico, ocorrendo contrações com a mudança da temperatura;

2 - O material sofre um superesfriamento, evitando a mudança brusca no volume específico e conseqüentemente desviando do processo de cristalização.

Para o segundo caso, em especial, o líquido super-resfriado, após a temperatura de fusão, mantém constante a taxa de contração do líquido inicial, que varia de acordo com a

vibração atômica. Ao resfriar, a viscosidade do líquido aumenta, chegando a um ponto específico, denominado temperatura de transição vítrea (T_g), na qual ocorre a mudança para a fase sólida amorfa, vidro [23,24]. Essa mudança de fase é perceptível macroscopicamente por meio de mudanças em propriedades termodinâmicas como a capacidade calorífica e propriedades mecânicas. Essa temperatura (T_g) varia com a taxa de resfriamento. E, portanto, pode ser entendida como um intervalo de temperatura de transição vítrea.

2.4. Composição dos vidros óxidos

Os vidros podem ser produzidos utilizando componentes que são divididos em três classes: formadores, modificadores e os agentes finalizantes. Essa classificação não deve ser feita de maneira fechada para alguns compostos, pois depende em parte do propósito de seu uso. Os formadores de rede são responsáveis por formar a estrutura primária tridimensional estendida dos vidros e por meio deles são dados os nomes aos vidros. A partir das regras de Zachariasen, os óxidos foram classificados como formadores de rede. A sílica (SiO_2) ganha destaque entre os formadores de rede, acompanhada dos óxidos GeO_2 , Ga_2O_3 , B_2O_3 , TeO_2 , Al_2O_3 e V_2O_5 .

Os modificadores de rede são adicionados com o intuito de modificar as propriedades dos vidros. Os principais modificadores são os óxidos de metais alcalinos terrosos. Uma das suas funções é romper as ligações do oxigênio com o cátion formador de rede, reestabelecendo a neutralidade eletrostática pela presença dos cátions dos óxidos modificadores preenchendo os interstícios [23]. Além disso, a adição de modificadores diminui a temperatura de fusão do material, porém altas concentrações dessas substâncias podem danificar algumas propriedades como a dureza e a estabilidade do material. Os modificadores também têm a função de estabilizar a fase amorfa, impedindo que ela cristalize com maior facilidade.

Os agentes finalizantes têm a função de remover as bolhas do material durante o processo de fusão. Dentre os agentes finalizadores destacam-se os fluoretos de sódio (NaF), e de cálcio (CaF_2), os nitratos de potássio (KNO_3) e sódio (NaNO_3), o cloreto de sódio (NaCl) e os óxidos de antimônio (Sb) e arsênio (As) [15].

2.5. Vidros Boroteluretos

2.5.1. Vidros Teluretos

Os vidros ópticos são muito pesquisados por apresentarem boas propriedades que os tornam propícios ao uso como dispositivos tecnológicos. Dentre os vidros ópticos, destacam-se os vidros teluretos, que tem como formador o óxido de telúrio (TeO_2), como um vidro promissor por apresentar características como baixa energia de fônons ($\sim 750 \text{ cm}^{-1}$), alto índice de refração e transparência óptica na região do visível ao infravermelho [4,25–28].

Além disso, os vidros teluretos apresentam ponto de fusão baixo, boa resistência a umidade quando comparados ao vidros boratos e fosfatos, alta polarizabilidade eletrônica resultante dos íons Te^{4+} e boa solubilidade de íons terras raras [4,25–28]. Essas propriedades tornam os vidros teluretos promissores a serem utilizados em fibras ópticas, lasers, amplificadores, guias de onda, semicondutores e sensores de gás oxigênio [29].

Arnaudov et al [30], em seu estudo sobre vidros teluretos, pôde constatar a presença de estruturas distintas formadas por Te e O na rede vítrea por meio da força de ligação entre esses dois átomos. E de fato, como é relatado na literatura por vários autores [31–36], os vidros teluretos apresentam em sua estrutura unidades básicas tridimensionais como TeO_4 com um arranjo de bipirâmide trigonal, TeO_3 com arranjo de pirâmide trigonal e TeO_{3+1} com arranjo poliédrico [1]. Essas estruturas apresentam um par de elétrons não ligados do orbital s da camada 5 como demonstrado na Figura 3.

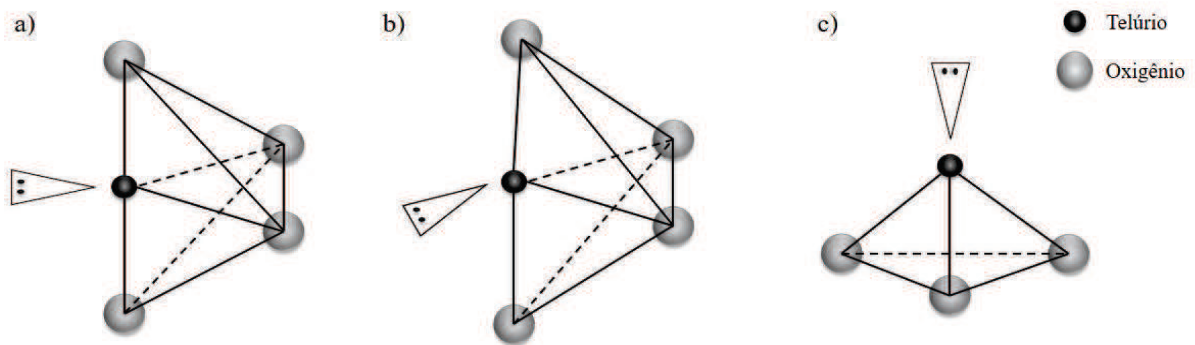


Figura 3. Arranjo estrutural para a) TeO_4 , b) TeO_{3+1} e c) TeO_3 [7].

Porém, o TeO_2 não forma vidro sozinho em condições habituais, devido à sua forte tendência a cristalização [25]. Portanto, para facilitar a formação vítrea, deve-se combinar esse óxido com algum modificador ou mesmo um formador de rede vítrea. A adição de óxido de boro (B_2O_3), um formador vítrea, na composição dos vidros teluretos estabelece uma nova classe de vidros, os boroteluretos.

2.5.2. Vidros Boratos

Vidros boratos puros, formados por B_2O_3 , apresentam boas características como alta transparência, baixo ponto de fusão quando comparado com os vidros silicatos e alta estabilidade térmica, porém apresentam alta energia de fônons ($1300 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) [37], baixa durabilidade química e um alto caráter higroscópico [38]. Os vidros boratos diferem estruturalmente dos vidros silicatos, o qual é utilizado para explicar a estrutura tridimensional dos vidros, em que cada átomo de silício (Si) está rodeado por 4 átomos de O. Nos vidros boratos puros, os átomos de B estão rodeados por 3 átomos de O, formando o anel de boroxol (Figura 4) [31].

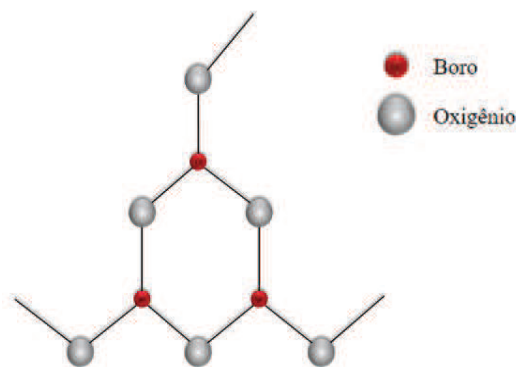


Figura 4. Estrutura do anel de boroxol (B_3O_6) [31].

Os vidros boratos apresentam uma característica peculiar na presença de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos em sua composição. O átomo de B na presença de um óxido alcalino, pode sofrer mudanças em sua coordenação, podendo ser encontrado com número de coordenação igual a 3 (estruturas BO_3) e 4 (estruturas BO_4). As estruturas de menor conectividade BO_3 convertem-se, na presença desses óxidos, em estruturas BO_4 , sem que haja o aparecimento de oxigênios não ligados, podendo aumentar a T_g e a conectividade da rede [6] e diminuir o coeficiente de expansão térmica [20].

Konijnendijk e Stevels [31], em seu trabalho com vidros boratos, confirmam esse comportamento quando se varia a concentração de óxido de metal alcalino na composição desses vidros. Os espectros Raman apresentados em seu trabalho exibem uma forte banda em 808 cm^{-1} característica de estruturas BO_3 , que, com o aumento do óxido alcalino, sofre uma diminuição significativa. Eles ainda salientam que com uma concentração de 25% de óxido alcalino, a banda chega a desaparecer completamente, sugerindo assim que os vidros boratos não são compostos exclusivamente por estruturas BO_3 [31]. Para composições de vidros

boratos com óxido alcalino acima de 30%, ocorre a reação inversa, estruturas BO_4 convertem-se em BO_3 . Vale ressaltar que o percentual de óxido alcalino pode variar em função do óxido utilizado. Esse fenômeno é conhecido como anomalia do boro. Vidros boratos, com inclusão de óxidos alcalinos, além do anel de boroxol, apresentam outras estruturas estáveis como as apresentadas na Figura 5.

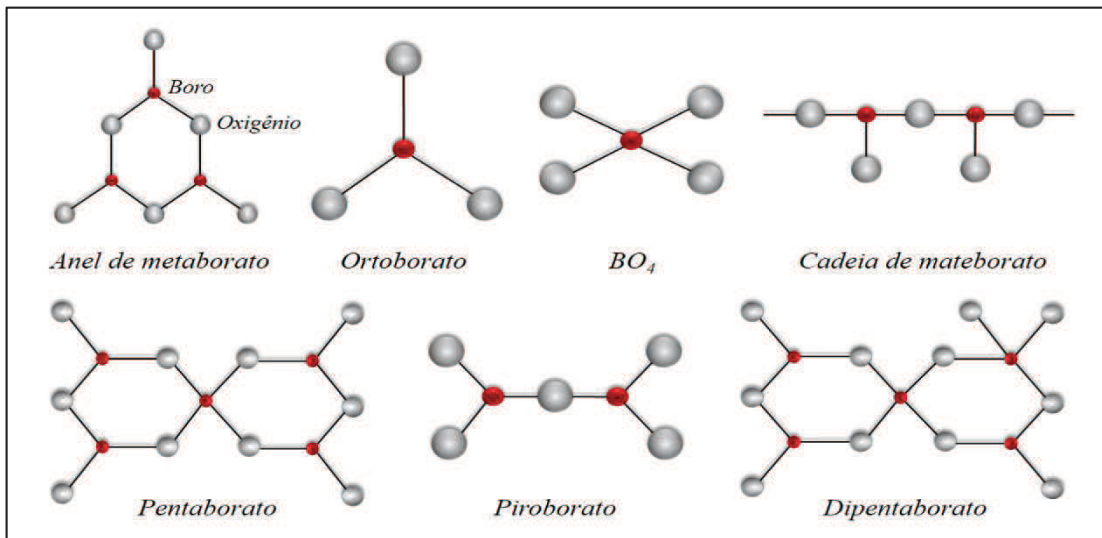


Figura 5. Estruturas de grupos boratos.

2.5.3. Vidros Boroteluretos

Os vidros boroteluretos surgem com a combinação dos formadores TeO_2 e B_2O_3 . Esses vidros apresentam alta estabilidade térmica, boa durabilidade química e facilidade de formação, além de boa transmissão no infravermelho e baixo caráter higroscópico [37,39]. Essas características tornam os vidros boroteluretos bons candidatos a serem utilizados como dispositivos tecnológicos.

Burger e colaboradores [40] foram uns dos pioneiros no estudo sobre vidros boroteluretos. Ao estudarem esse sistema vítreo binário, verificaram um aumento no índice de refração, no coeficiente de expansão e na densidade com o aumento do conteúdo de TeO_2 na rede vítrea. Yardimci e colaboradores [41], em seu estudo sobre vidros boroteluretos, relataram um aumento nas temperaturas de transição vítrea (T_g) e de início de cristalização (T_x) com o aumento do conteúdo de B_2O_3 . Kaur et al [42] afirmaram que esse aumento ocorre em consequência de uma maior energia de ligação entre B-O quando comparado ao Te-O, tornando a rede vítrea mais resistente com o aumento do conteúdo de B_2O_3 .

Quanto à sua estrutura, a adição de outros íons na rede vítrea ocasiona mudanças das unidades BO_3 e TeO_4 , em que as estruturas BO_3 convertem-se em unidades BO_4 e as bipirâmides trigonais TeO_4 convertem-se em TeO_3 , originando oxigênios não ligados na rede [37]. A conversão de BO_3 em BO_4 também sofre influência do conteúdo de TeO_2 na composição vítrea. Um alongamento das ligações axiais de TeO_4 força a conversão das unidades BO_3 em BO_4 . Uma “ponte de oxigênio entre as estruturas” satisfaz a coordenação dos átomos de Te (3 e 3+1) e B (4) [40]. Na Figura 6 está apresentado o comportamento da fração das unidades BO_4 em função da concentração de Te relatados por Burger e colaboradores [40].

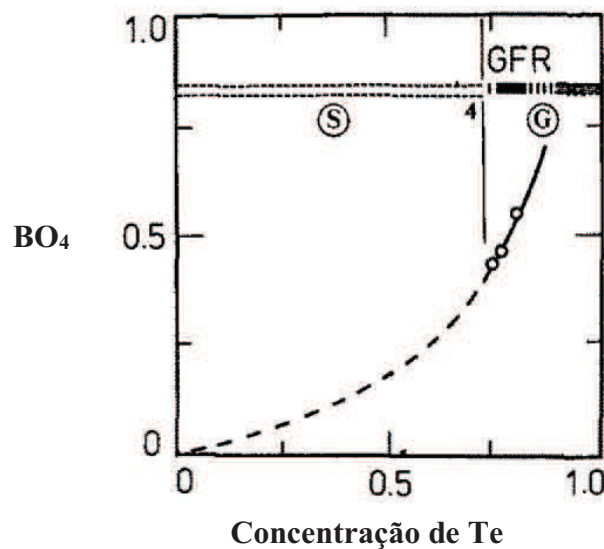


Figura 6. Fração de unidades BO_4 em função da concentração de Te [40].

As estruturas BO_3 e BO_4 são mais estáveis que estruturas formadas pela ligação entre Te-O devido ao menor raio atômico do B em relação ao Te e um campo eletrostático maior ($E_{\text{B}3} = 1,62$; $E_{\text{B}4} = 1,42$; $E_{\text{Te}} = 1,0$) [40] o que lhes conferem maior compactação e estabilidade na rede vítrea. Podem ser adicionados outros componentes a composição dos vidros boroteluretos para modificar e melhorar as propriedades que se deseja.

Paz et al [7], em seu estudo envolvendo vidros boroteluretos, apresenta uma composição inédita que envolve a inclusão de dois modificadores a composição desses vidros, o óxido de cálcio (CaO) e o fluoreto de cálcio (CaF_2), chamada de vidros Cálcio Boroteluretos. O CaO é um óxido alcalino terroso, que pode aumentar a resistência a umidade desses vidros e melhorar a estabilidade térmica. O CaF_2 , um agente finalizador, além de auxiliar na remoção de possíveis bolhas, ainda contribui diminuindo a energia de fônons do material, e em vidros dopados com terras raras, pode aumentar a luminescência desses íons [7].

Nesta nova base foi possível verificar uma diminuição na T_g e na T_x e um aumento na estabilidade térmica com o aumento da concentração de TeO_2 . Os valores de estabilidade térmica para toda a série vítrea são considerados altos quando comparados aos valores encontrados por Yardimci [41] para vidros binários $B_2O_3-TeO_2$, reafirmando uma possível contribuição dos modificadores de rede. Os vidros Cálcio boroteluretos apresentam uma larga janela óptica, apresentada na Figura 7, o que torna esses vidros candidatos a serem dopados com íons terras raras. Além disso, esses vidros apresentam em sua constituição os dois compostos que possuem cálcio (Ca) em sua composição. Os íons Ca^{2+} , presentes na estrutura vítrea, podem ser substituídos por íons terras raras na estrutura vítrea, o que torna esse alcalino terroso um auxiliador na solubilidade de íons terras raras pela matriz [43].

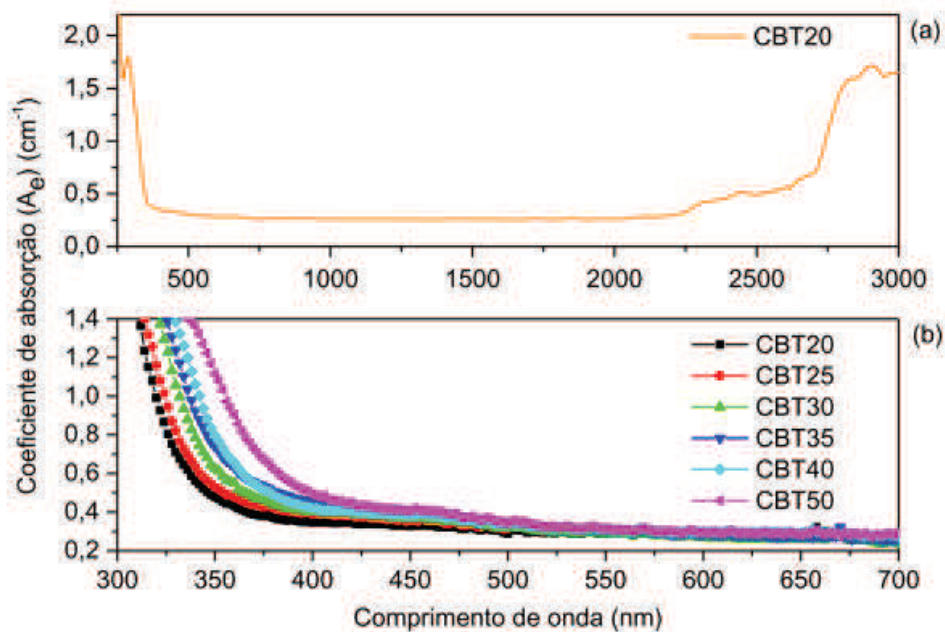


Figura 7. Coeficiente de absorção para os vidros CaBTeX (X = 20, 25, 30, 35, 40 e 50% de TeO_2 em massa) [7].

2.6. Terras Raras

Os elementos terras raras, com números atômicos entre 57 e 71, incluindo o escândio (21) e o ítrio (39), compõem o grupo III-B da tabela periódica e são divididos em dois outros grupos, o grupo do Cério, denominados elementos leves, número atômico ente 57 - 63 e o grupo do Ítrio, referindo-se aos elementos mais pesados, número atômico ente 64 - 71 [44,45].

Recebem esse nome, terra rara, por apresentarem aspecto terroso e uma certa dificuldade em separá-los dos demais constituintes do minério que advém [45]. Na Tabela 1

estão apresentados os lantanídeos, suas respectivas configurações eletrônicas para o átomo neutro e para o estado de oxidação M^{3+} . Apesar de apresentarem número de oxidação +2 e +3, geralmente, se apresentam em estado de oxidação trivalente, pois é nessa configuração eletrônica que esses íons apresentam maior estabilidade [46].

Tabela 1. Lantanídeos e suas configurações eletrônicas [47].

Nome	Símbolo	Número Atômico	Configuração Eletrônica	
			Atômica	M^{3+}
Lantânio	La	57	$5d 6s^2$	[Xe]
Cério	Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1$
Praseodímio	Pr	59	$4f^3 6s^2$	$4f^2$
Neodímio	Nd	60	$4f^4 6s^2$	$4f^3$
Promécio	Pm	61	$4f^5 6s^2$	$4f^4$
Samário	Sm	62	$4f^6 6s^2$	$4f^5$
Európio	Eu	63	$4f^7 6s^2$	$4f^6$
Gadolínio	Gd	64	$4f^8 6s^2$	$4f^7$
Térbio	Tb	65	$4f^9 6s^2$	$4f^8$
Disprósio	Dy	66	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9$
Hólmio	Ho	67	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$
Érbio	Er	68	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{11}$
Túlio	Tm	69	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$
Itérbio	Yb	70	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$
Lutécio	Lu	71	$4f^{14} 5d 6s^2$	$4f^{14}$

Com exceção do ítrio (Y) e escândio (Sc), os terras raras possuem uma configuração idêntica à do gás nobre xenônio, $5s^2 5p^6$, podendo apresentar um ou dois orbitais preenchidos, $5d$ ou $6s$ [48]. Porém, se diferenciam por ter o orbital interno f preenchido progressivamente com o aumento do número atômico. O aumento do número atômico acarreta no aumento da carga nuclear efetiva que, para os lantanídeos, não é acompanhada de um aumento da valência desses elementos [24,44].

Portanto, o aumento da carga nuclear efetiva afeta mais fortemente os elétrons adicionados no orbital f originando uma característica ímpar aos íons terras raras, denominada contração lantanídica, que causa uma diminuição no raio atômico em consequência de uma

maior atração dos elétrons internos pelo núcleo, reduzindo, assim, o raio desses elementos [24,49].

O orbital $4f$, dos íons terras raras, pode se desdobrar em vários níveis, chamados de componentes Stark, que estão separados por poucos cm^{-1} de energia, ocasionado pela interação da matriz hospedeira com íon, acoplamento spin-órbita, interação coulombiana entre os elétrons e interação elétrons-núcleos. [24,50]. Para estes elementos, as transições ópticas ocorrem internamente na camada $4f$.

Ao ser inserido como dopante em uma matriz hospedeira, o íon terra rara sofre a ação da força do campo cristalino, causando apenas pequenas perturbações em suas transições, tornando esse processo de absorção e emissão de energia pouco influenciada pelo meio. Além disso, a interação dos elétrons da camada f com íons vizinhos se torna mais difícil [51].

Para a mecânica quântica, as transições via dipolo elétrico envolvendo níveis de mesma paridade são proibidas pela regra de Laporte [46,51]. Porém as transições no nível $4f$ ocorrem e são verificadas experimentalmente. Esse fenômeno é discutido por meio da teoria Judd-Ofelt. Detalhes sobre essa teoria podem ser encontrados nas referências [52–55].

Portanto, devido às boas propriedades luminescentes apresentadas, os íons terras raras são bastante utilizados como dopantes em matrizes vítreas, pois apresentam transições eletrônicas que resultam na emissão de fótons em comprimentos de ondas característicos para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos como lasers de estado sólido, fibras ópticas e etc.

2.7. Íon itérbio (Yb^{3+})

Os íons terras raras são adicionados às matrizes vítreas e modificam as propriedades espectroscópicas desses materiais. O íon itérbio (Yb^{3+}) é bastante utilizado como dopante em matrizes vítreas. Esse elemento terra rara de número atômico 70, descoberto em 1878 por de Marignac e extraído do minério Yterbia [46], apresenta uma configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$ no estado fundamental e $[\text{Xe}] 4f^{13}$ para a configuração no estado de íon Yb^{3+} .

Como discutido na seção anterior, as transições que resultam em emissões para os íons terras raras ocorrem no orbital f . Para o Yb^{3+} , o orbital f sofre interações, gerando um desdobramento que resulta em um esquema de níveis energéticos bastante simples quando comparado aos demais íons terras raras. O orbital $2F$ sofre influência da interação spin-órbita e se divide em dois níveis, o estado fundamental $^2F_{7/2}$ e o estado excitado $^2F_{5/2}$. A interação

com a matriz causa a divisão dos estados fundamental e excitado em quatro e três níveis Stark, respectivamente [56]. A Figura 8 apresenta o diagrama de níveis de energia para o Yb^{3+} [57].

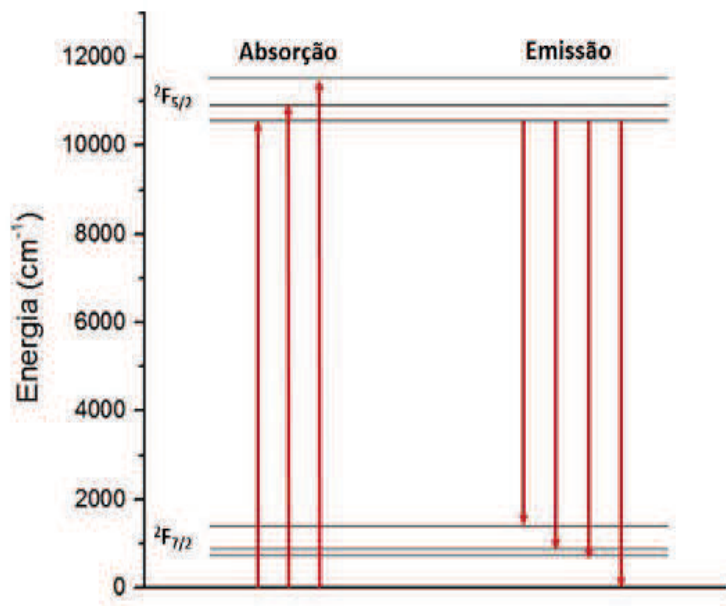


Figura 8. Esquema dos níveis de energia do íon itérbio (Yb^{3+}).

Os níveis de estado fundamental e excitado estão separados por um *gap* de energia de aproximadamente 10000 cm^{-1} e não há níveis intermediários, o que dificulta a ocorrência da relaxação cruzada e da absorção no estado excitado, tornando esse íon muito atrativo para ser utilizado em lasers de bombeamento de alta energia, pois permite uma grande densidade de inversão da população [58], além de tornar quase impossível a ocorrência de decaimentos não radiativos e *quenching* de concentração [4,59,60]. Isso faz com que o Yb^{3+} possa ser utilizado em altas concentrações como dopante em matrizes vítreas.

O íon Yb^{3+} apresenta três picos de absorção do nível ${}^2F_{7/2}$ para o nível ${}^2F_{5/2}$ centrados em aproximadamente 925, 955 e 975 nm [61]. O decaimento dos elétrons entre esses níveis permite a emissão de fótons de luz com comprimento de onda na região do infravermelho entre 920 a 1060 nm [62] apresentando o pico mais intenso em 975 nm. Este íon ainda possui uma emissão em 1030 nm, próxima a emissão do Nd^{3+} em 1060 nm, o que propõe a substituição do Nd^{3+} por Yb^{3+} para algumas propriedades luminescentes devido ao Yb^{3+} ao grande *gap* de energia que dificulta a ocorrência de alguns processos como já foi supracitado.

Além disso, o Yb^{3+} pode apresentar uma emissão na região do visível por meio da luminescência cooperativa. Esse processo de conversão ascendente ocorre quando dois íons

interagem e seus elétrons nos estados excitados decaem, simultaneamente, emitindo um fóton com energia dobrada (480 nm), que pode ser aplicada em displays e lasers planares para telecomunicações ópticas [61,62]

Por apresentar uma seção de choque de absorção com uma ordem de grandeza maior que os demais terras raras [63,64], os íons Yb^{3+} são classificados como ótimos doadores de energia e se tornam promissores a serem utilizados em sistemas multidopados. Muitas pesquisas relatam a codopagem em que ocorre a transferência de energia do itérbio para outro terra rara a fim de melhorar a luminescência do íon dopante em um determinado comprimento de onda, como retratado nos trabalhos cujas referências são [65–67].

Esse íon ainda apresenta um tempo de vida consideravelmente alto, aproximadamente 1 ms [68], o que torna esse terra rara promissor a ser utilizado em dispositivos fotônicos, como sistemas lasers quando bombeados com lasers diodo, pois permite maiores energias no estado excitado. Vidros dopados com Yb^{3+} apresentam propriedades que os tornam propícios a serem utilizados como lasers sintonizáveis na região entre 920 a 1060 nm [62].

CAPÍTULO 3 - Metodologia

3.1. Preparação das Amostras

As amostras foram sintetizadas e caracterizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF), na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), campus de Imperatriz. As quantidades estequiométricas dos reagentes, com alto grau de pureza (Tabela 2), foram calculadas em percentual em mol de acordo com a composição básica $10\text{CaF}_2 - (29,5 - 0,4x)\text{CaO} - (60 - 0,6x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{TeO}_2 - 0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ com $x = 10, 16, 22, 31$ e 54% mol, e suas massas foram medidas em uma balança analítica (precisão de 0,01 mg).

Tabela 2. Fórmula química e grau de pureza dos reagentes que compõe os vidros Yb:CaBTeX.

Reagentes	Fórmula Química	Grau de Pureza
Dióxido de Telúrio	TeO_2	$\geq 99\%$
Óxido de Boro	B_2O_3	$\geq 98\%$
Carbonato de Cálcio	CaCO_2	$\geq 99,0\%$
Fluoreto de Cálcio	CaF_2	99,0%
Óxido de Itérbio	Yb_2O_3	99,9%

Foi realizado a degaseificação do carbonato de cálcio a uma temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ para a obtenção do óxido de cálcio (CaO). As amostras foram sintetizadas pelo método de fusão-resfriamento (*melt-quenching*), no qual empregou-se a fusão dos óxidos em temperaturas entre 950 e $750\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se um forno JUNG modelo LF0061401. Um choque térmico (resfriamento) foi realizado vertendo-se a amostra fundida em um molde de aço inoxidável em temperaturas próximas a temperatura de transição vítrea (T_g), variando entre 550 e $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Após o processo de fusão-resfriamento, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico, com temperaturas entre 350 a $550\text{ }^\circ\text{C}$, durante quatro horas. O forno foi desligado, mantendo-se a amostra em seu interior, até atingir a temperatura ambiente. Este procedimento tem como objetivo diminuir as tensões mecânicas causadas durante o processo

de fusão-resfriamento. As amostras foram submetidas a processos de corte e polimento devido às caracterizações ópticas e espectroscópicas.

A Tabela 3 apresenta a composição molar dos vidros bem como suas temperaturas de fusão e tratamento térmico. Na Figura 9 está apresentada a foto das fatias polidas opticamente utilizadas para as caracterizações ópticas e espectroscópicas.

Tabela 3. Composição das Amostras Yb:CaBTeX e temperaturas de fusão (TF) e tratamento térmico (TT).

Amostra	TeO ₂	B ₂ O ₃	CaO	CaF ₂	Yb ₂ O ₃	Tf	TT
	% mol					°C	
Yb:CaBTe10	10	54	25,5	10	0,5	950	550
Yb:CaBTe16	16	50,4	23,1	10	0,5	950	550
Yb:CaBTe22	22	46,8	20,7	10	0,5	900	500
Yb:CaBTe31	31	41,4	17,1	10	0,5	850	450
Yb:CaBTe54	54	27,6	7,9	10	0,5	750	350



Figura 9. Foto das fatias dos vidros Yb:CaBTe polidas opticamente.

3.2. Caracterização das Amostras

As propriedades estruturais foram analisadas pelas técnicas de Densidade, Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As propriedades térmicas foram obtidas utilizando as técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calor Específico. As caracterizações Índice de refração, Absorção óptica, Luminescência e Tempo de vida radiativo foram realizadas para analisar as propriedades ópticas e espectroscópicas das amostras sintetizadas. O *band gap* óptico foi calculado com base no *Tauc's plot*. Alguns parâmetros foram calculados como o Volume molar, polarizabilidade eletrônica, distância interiônica e número

de íons/cm³ (*N*). As seções de choque de absorção e emissão também foram calculadas por meio do método de Reciprocidade, utilizando o número de íons/cm³ (*N*) e o coeficiente de absorção óptica.

3.2.1. Análises Estruturais

3.2.1.1. Difração de raios-X

Para as amostras vítreas, a análise de Difração de raios-X é utilizada para comprovar a natureza amorfa desses materiais e verificar se há a presença de cristalitos na rede vítrea. Para este trabalho, a Difração de raios-X foi realizada no Laboratório de Difração de raios – X (LDRX) da UFMA, utilizando um equipamento da marca Rigaku modelo Miniflex 2 X-ray Diffractometer, com tubo de cobre (Cu) e radiação K α com varredura entre 2 e 80° 2 θ em um passo de 0,04° em 2 segundos.

3.2.1.2. Densidade

A densidade de massa volumétrica é um parâmetro importante no estudo dos vidros, pois a partir dela é possível verificar as variações na estrutura vítrea devido às mudanças na composição desses materiais [20]. A mudança na densidade nos materiais vítreos podem indicar a presença de um dopante que pode ocupar sítios vazios na rede vítrea. Por meio desse parâmetro é possível calcular propriedades físicas como volume molar, refratividade molar dentre outras [24,69,70]. Além disso, a densidade dos vidros é afetada pela taxa de resfriamento da amostra, na qual quanto mais rápida for essa taxa, menos densa é a amostra [15].

As medidas de densidade foram realizadas no LEOF II, em temperatura ambiente, pelo método baseado no princípio de Arquimedes, na qual a amostra é pesada tanto em ar quanto imersa em um líquido com valor de densidade conhecida. Para esta medida foi utilizado água destilada como líquido de imersão, cuja densidade varia com a temperatura. Os valores de ρ_{vidro} são calculados pela equação (1) [20]

$$\rho_{\text{vidro}} = \frac{m_{\text{ar}}}{m_{\text{ar}} - m_{\text{água}}} * \rho_{\text{água}} \quad (1)$$

na qual, m_{ar} é a massa da amostra em ar, $m_{\text{água}}$ é a massa da amostra imersa em água e $\rho_{\text{água}}$ a densidade da água. A medida foi realizada utilizando uma balança analítica da marca Shimadzu modelo AUW220D com precisão de $\pm 0,01$ mg.

3.2.1.3. Espectroscopia Raman

Uma onda eletromagnética, ao incidir sobre a superfície de um material, pode ter uma fração refletida e outra fração transmitida. Da radiação transmitida, parte é absorvida pelo material gerando calor e outra choca-se com as partículas da matéria gerando um espalhamento da luz incidida. Essa radiação que é espalhada pode ser composta por frequências iguais (espalhamento Rayleigh ou elástico) ou distintas daquela incidida inicialmente sobre o material (espalhamento Raman) [71].

O espalhamento Raman, ou espalhamento inelástico, pode ser classificado de duas formas, espalhamento Stokes e anti-Stokes. O espalhamento Stokes consiste de uma radiação com frequência menor que a frequência da luz incidida, $\nu_f < \nu_i$. O espalhamento anti-Stokes é característico das radiações com frequência maior que a frequência da radiação incidente, $\nu_i < \nu_f$. A representação dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes está apresentado na Figura 10.

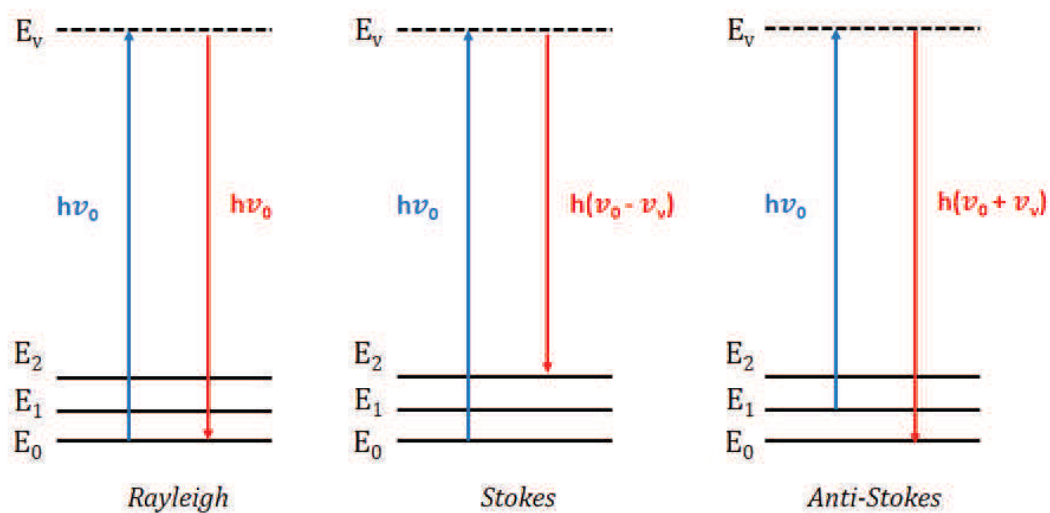


Figura 10. Representação dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

O espalhamento Stokes ocorre quando a energia do fóton eleva o sistema no estado fundamental (E_0) até um nível virtual (E_v) de energia. Esse sistema no estado virtual decai para um estado de menor energia (E_2), emitindo um fóton de luz com radiação de frequência menor que a incidente. Para entender o espalhamento anti-Stokes, considera-se que o sistema já esteja vibrando em um nível de energia maior (E_1) devido à agitação térmica, quando um fóton de energia (E_f) atinge o material, o sistema é excitado para um nível virtual (E_v) e decai

para o nível fundamental (E_0), assim a frequência do fóton emitido será maior que da radiação incidente [72]. A variação de energia entre a radiação espalhada e incidente é igual a energia com que os átomos do material vibram, e é por meio dessa vibração que se pode determinar, utilizando a Espectroscopia Raman, o arranjo dos átomos na estrutura do material, como estão ligados e como interagem entre si [73].

Em materiais vítreos, a investigação estrutural se tornou motivo de muitas pesquisas devido ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas como a espectroscopia Raman e a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), pois a partir delas foi possível a determinação dos grupos estruturais presentes nesses materiais [20]. Um estudo importante utilizando a espectroscopia Raman para vidros foi desenvolvida por Krog-Moe [74], em seu trabalho com vidros boratos. Seu trabalho mostrou que as estruturas presentes em vidros óxidos se assemelham àquelas presentes no cristal correspondente [75].

Para este trabalho a Espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Raman (LER), localizado na UFMA, utilizando um equipamento da Princeton Instruments modelo Trivista 557, com laser de He-Ne e linha espectral de 632,8 nm, equipado com detector CCD (dispositivo sensível à carga) resfriado por termoeletricidade. Para cada região central de varredura (750, 1300 e 1500 cm^{-1}) foram feitas 4 acumulações de 60 segundos.

3.2.1.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica vantajosa, pois permite analisar amostras em qualquer estado físico. A incorporação de espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) possibilitou maior qualidade a técnica, além de diminuir o tempo de aquisição dos dados.

Esta técnica foi utilizada para a determinação dos grupos que formam a rede vítrea. As amostras foram trituradas em escala micrométrica e colocadas em pastilhas de KBr em uma proporção de 1% em peso de amostra para 200 mg de pastilha. Os espectros foram coletados com resolução de 04 cm^{-1} no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando um espectrofotômetro FTIR Bruker Vertex 70V empregando a técnica de transmitância óptica. As medidas foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá (UEM) no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP).

A energia de fônons das amostras foi determinada analisando os espectros de transmitância no infravermelho. As regiões com um menor percentual de transmitância são as que caracterizam a região de maior absorção por parte da amostra, podendo ser tratada como a frequência em que ocorre a maior energia de fônons do material.

3.1.2. Análises Térmicas

3.1.2.1. Análise Térmica Diferencial (DTA)

A determinação da tendência de formação vítrea, com base nos fatores estruturais e cinéticos, vem sendo bastante estudada, pois indica melhores caminhos para a preparação de novos materiais. Para expressar numericamente essa tendência de formação vítrea, utiliza-se a Análise Térmica Diferencial (DTA) [76].

A DTA é uma técnica que mede continuamente, na forma diferencial, a diferença das temperaturas da amostra e de um material de referência, termicamente inerte, durante o aquecimento ou resfriamento em função do tempo ou da temperatura [77]. Por meio dessa técnica, é possível verificar fenômenos, como transições de fase e decomposição do material, que estão relacionados com o aquecimento das amostras.

A análise térmica diferencial das amostras foi realizada para obter curvas que determinam os efeitos térmicos. Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), da temperatura de início de cristalização (T_x) e do parâmetro de estabilidade térmica ($T_x - T_g$) foram determinados utilizando a técnica de extrapolação da reta para a definição de cada temperatura, como está indicado na Figura 11.

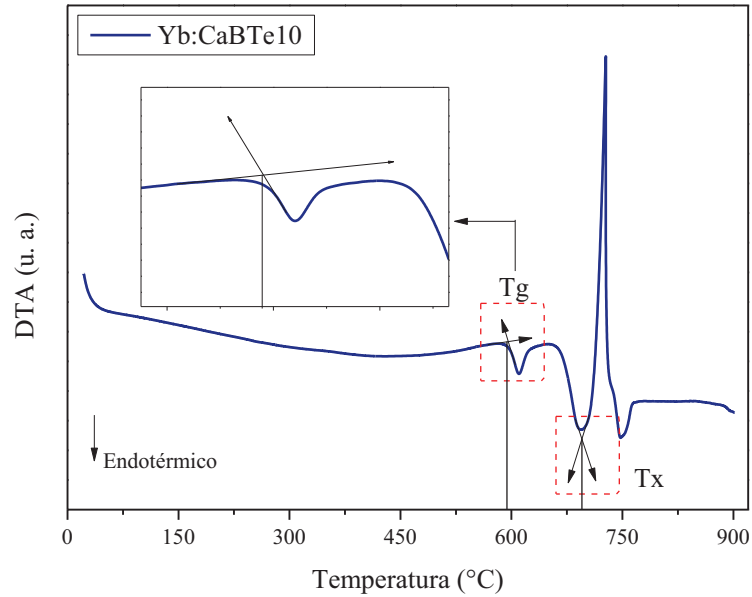


Figura 11. Curva de DTA para o vidro Yb:CaBTe10 apresentando a determinação dos valores de Tg e Tx.

Na Tg ocorre o enfraquecimento das ligações interatômicas, porém não nos fornece informações específicas sobre a estabilidade térmica de forma abrangente. Juntamente com a Tx, essas duas temperaturas características de cada material determinam as transformações estruturais que ocorrem nos vidros durante o aquecimento [78].

Na Tg, as ligações se tornam mais enfraquecidas, porém a amostra não é tão viscosa para que as moléculas ganhem maior mobilidade. Na Tx, as ligações começam a se quebrar e a viscosidade se torna suficiente para que as moléculas tenham uma maior mobilidade e se liguem de forma organizada.

A diferença entre esses dois estágios de transformações estruturais configuram a estabilidade térmica do material ($T_x - T_g$), segundo Hrubý [76]. A estabilidade térmica representa um intervalo de temperatura no qual o material pode ser moldado com maior facilidade, não permitindo sua cristalização e solidificação. Altos valores para $T_x - T_g$ são importantes, principalmente, para vidros que passarão pelo processamento de fibras ópticas.

As fibras ópticas são produzidas pelo processo de estiramento assim como as demais peças vítreas que possuem seções transversais constantes. Para a conformação desses materiais, a faixa de trabalho deve ser extensa, do mesmo modo para a maioria das operações

de conformação dos vidros [79]. Durante o processo de fabricação, as fibras ópticas passam por diversos estágios de aquecimento acima da Tg. Assim, quanto maior a estabilidade térmica do vidro, menor a probabilidade da cristalização ocorrer durante os estágios, pois os cristais que se formam podem dispersar e atenuar os sinais de entrada e saída, o que não é desejado para fibras ópticas [80].

A Análise Térmica Diferencial (DTA) dos vidros Yb:CaBTeX foi realizada no Laboratório de Análise Térmica (LAT) da UFMA, utilizando um equipamento DTG-60 da Shimadzu. Os vidros foram triturados, apresentando massa de aproximadamente 40 mg, e foram colocados num cadinho de platina. O equipamento operou com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, variando a temperatura de 25 até 900 °C e um fluxo de nitrogênio (N₂) de 50 mL/min.

3.1.2.2. Calor Específico

O calor específico é a quantidade de energia térmica necessária para provocar a variação de uma unidade de temperatura em uma unidade de massa de um material. O calor adicionado ao material, atua como energia cinética, que é responsável pela vibração molecular. Para as medidas de calor específico, as amostras tinham ~1 mm de espessura e pesavam ~40 mg. A análise foi realizada em temperatura ambiente (300 K) utilizando um calorímetro, desenvolvido no LEOF I, com base no método de relaxação térmica, que consiste em analisar a variação da temperatura da amostra em função do tempo ao se aplicar um pulso de calor ao substrato [24,70]. Detalhes sobre esta técnica estão descritos no apêndice A desta dissertação.

3.1.3. Análises Ópticas e Espectroscópicas

3.1.3.1. Índice de Refração

O índice de refração é uma das propriedades ópticas mais importantes para os materiais vítreos, pois podem determinar a apropriada aplicação do material. O índice de refração (n) é definido como a razão entre as velocidades da luz no vácuo e no meio material. A velocidade da luz no material transparente é menor que a velocidade da luz no vácuo, o que causa uma mudança na trajetória do feixe de luz ao passar pelo material [81]. Esse parâmetro óptico é determinado experimentalmente pela interação da matéria com a luz incidente [15] e depende da densidade do material e da polarizabilidade dos cátions presentes na rede vítrea [82].

Tan e Arndt [83] retratam que vidros com maiores densidades possuem índices de refração altos. A polarizabilidade eletrônica interfere diretamente no índice de refração, uma vez que os elétrons da camada externa dos constituintes do vidro se comportam como osciladores harmônicos, fazendo com que a luz sofra uma alteração em sua velocidade, e assim altere o índice de refração da amostra [20].

Neste trabalho, o índice de refração para as amostras Yb:CaBTeX foi determinado utilizando o método Brewster, no qual existe um ângulo, denominado ângulo de Brewster ou ângulo de polarização, que corresponde ao ângulo o qual a reflexão da luz com polarização π é nula. A tangente deste ângulo é igual ao índice de refração, como apresentado na equação (2) [84].

$$tg\theta_i = n \quad (2)$$

Na Figura 12 está apresentado o sistema para as medidas de índice de refração realizadas no LEOF I. Para tanto, foram utilizados um polarizador, uma mesa giratória graduada com escala de 1 grau, um laser He-Ne da marca Thorlabs, com comprimento de onda de 632 nm e potência de 5 mW, um fotodiodo como detector e um microvoltímetro Keithley, modelo 2100, para a obtenção dos valores de intensidade da luz.

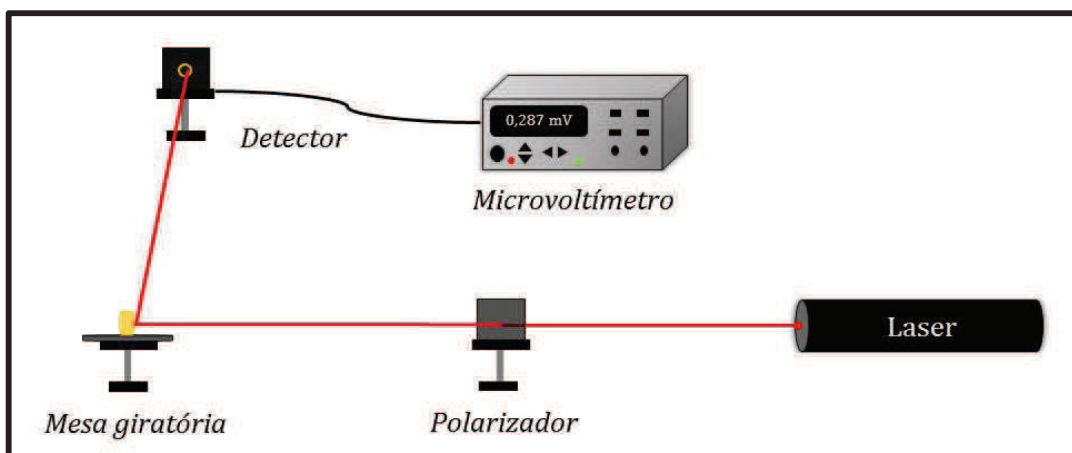


Figura 12. Montagem utilizada para as medidas de índice de refração [20].

As medidas de índice de refração foram realizadas incidindo um feixe laser nas amostras, opticamente polidas, postas sobre a mesa giratória. Foi monitorado a intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência, utilizando o detector e o microvoltímetro, para a determinar o ângulo de menor reflexão. O monitoramento da intensidade do feixe refletido e o cálculo da 1ª derivada foram utilizados para a determinação do ponto mínimo e estão ilustrados na Figura 13.

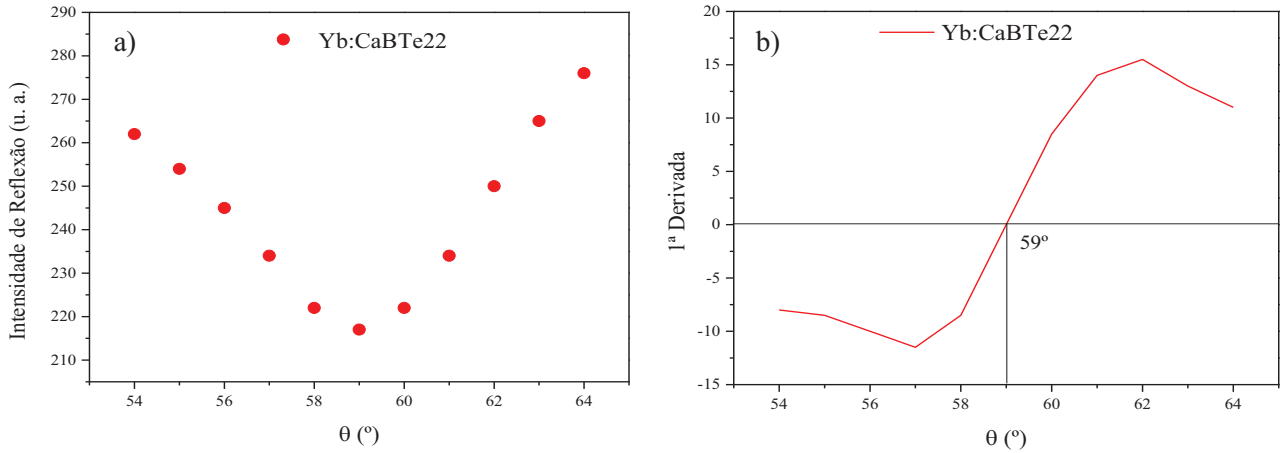


Figura 13. (a) Monitoramento da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe na amostra e (b) ajuste desses dados experimentais para determinação do ângulo de Brewster para a amostra Yb:CaBTe22.

3.1.3.2. Polarizabilidade Eletrônica

A polarizabilidade eletrônica é o parâmetro que representa a habilidade com que os elétrons são deslocados com a aplicação de um campo elétrico \vec{E} [85], ou seja, é a capacidade de distorção da nuvem eletrônica de uma molécula. Um aumento na polarizabilidade eletrônica indica o aumento do estado dissociado das estruturas causando um aumento gradual no índice de refração [86]. Esse parâmetro é utilizado como indicador da não linearidade óptica quando o material é exposto a incidência de um feixe de luz [87].

A polarizabilidade para os vidros Yb:CaBTeX foi calculada utilizando a relação de Clausius-Mosotti (3) [87].

$$\alpha_m = \left[\frac{3}{4\pi N} \right] R_m \quad (3)$$

na qual, N é o número de Avogadro e R_m é a refratividade molar calculada pela equação de Lorentz-Lorenz (4)

$$R_m = \left[\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \right] V_m \quad (4)$$

na qual n é o índice de refração e V_m o volume molar.

3.1.3.3. Absorção Óptica

Considerando a teoria quântica, os níveis de energia dos átomos neutros são quantizados. Portanto, para que ocorra a transição dos elétrons entre os níveis fundamental e excitado é necessário uma energia mínima, que corresponde, precisamente, a distância entre esses níveis energéticos. Essa energia é descrita pela equação (5)

$$E = \frac{h c}{\lambda} \quad (5)$$

na qual c é a velocidade da luz, h é a constante de Planck e λ é o comprimento de onda.

A lei de Lambert-Beer descreve, conforme a equação (6), a absorção da radiação mensurando a intensidade do feixe ao atravessar uma amostra com uma espessura x

$$I = I_0 e^{-\beta x} \quad (6)$$

na qual, I_0 é a radiação incidente sobre o material, I é a radiação transmitida e β é o coeficiente de absorção óptica. A absorbância (A) relaciona a radiação incidente e a transmitida, como é apresentado na equação (7) [22]

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (7)$$

O coeficiente de absorção óptica é determinado pela razão entre a absorbância e a espessura da amostra, segundo a lei de Lambert-Beer, como é dado pela equação (8)

$$\beta = 2,303 \frac{A}{x} \quad (8)$$

As medidas de absorção óptica para as amostras Yb:CaBTeX foram realizadas em temperatura ambiente no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Para tanto foi utilizado um espectrofotômetro Lambda 1050, da marca Perkin Elmer com um intervalo de varredura de 300 a 1200 nm. A absorbância das amostras foi dividida pelas suas respectivas espessuras para obtenção do valor do coeficiente de absorção óptica.

O *band gap* óptico consiste na diferença de energia entre o topo da banda de valência e o primeiro nível da banda de condução em um material semicondutor e isolante [88]. Para materiais amorfos, o *band gap* óptico que é determinado por meio dos espectros de coeficiente

de absorção óptica. Pela equação de Tauc's e Wood, o *band gap* óptico pode ser verificado utilizando a relação entre a região de maior absorção e a constante de absorção (9) [89].

$$\beta(h\nu) \propto (h\nu - E_{opt})^m \quad (9)$$

na qual β é o coeficiente de absorção óptica, $h\nu$ é a energia de um fóton, E_{opt} é o *band gap* óptico de energia e m é o número que define a natureza da transição eletrônica. O valor do índice m pode ocorrer para $m = 1/2$ para transições permitidas diretas, $m = 3/2$ para transições proibidas diretas, $m = 2$ para transições permitidas indiretas e $m = 3$ para transições proibidas indiretas. Os valores da energia do *band gap* óptico para as amostras Yb:CaBTeX foi determinado pela extrapolação de uma semi-reta tangente da região linear da curva até $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, como demonstrado na Figura 14 para a amostra Yb:CaBTe31.

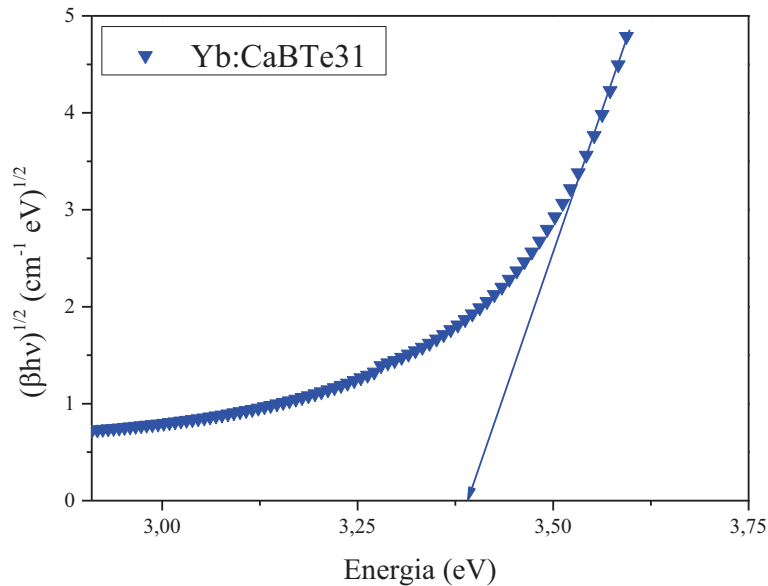


Figura 14. Determinação do *band gap* para a amostra Yb:CaBTe31.

3.1.3.4 Luminescência e Tempo de Vida

O processo de luminescência ocorre quando há uma transição eletrônica do estado excitado para outro estado de menor energia qualquer, ocorrendo a emissão de um fóton com comprimento de onda característico e de mesma energia que a diferença energética entre os níveis. O decaimento pode ser radiativo, quando o elétron decai do nível excitado diretamente para o estado de menor energia emitindo fótons, ou decaimentos não radiativos, em que podem

ocorrer interações com fônons da rede vítrea, ocupando estados intermediários de menor energia, e posteriormente, decair radiativamente.

As medidas de luminescência para as amostras Yb:CaBTeX foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Para tanto, foi utilizado um laser de diodo da marca Thorlabs, com comprimento de onda de 915 nm e potência de 400 mW que era incidido perpendicularmente na superfície da amostra. A amostra absorve parte da radiação, excitando os elétrons do íon Yb^{3+} , que decaem radiativamente, emitindo luz.

Para esse sistema, a radiação emitida pela amostra é modulada por um modulador mecânico e é focalizada em um monocromador da marca Newport, modelo 77780, com fendas de entrada e saída de 0,5 mm, que difrata a luz em diversos comprimentos de onda utilizando uma grade de difração de 660 linhas/nm. Na saída do monocromador tem-se acoplado um sensor InGaAs, da marca Newport, responsável por detectar a emissão do Yb^{3+} .

O sinal detectado pelo sensor é coletado por um *lock-in* e um microcomputador é responsável pelo controle do monocromador e pela aquisição de dados, sendo possível obter a intensidade da luminescência da amostra em função do comprimento de onda. A montagem utilizada para esta medida está representada na Figura 15.

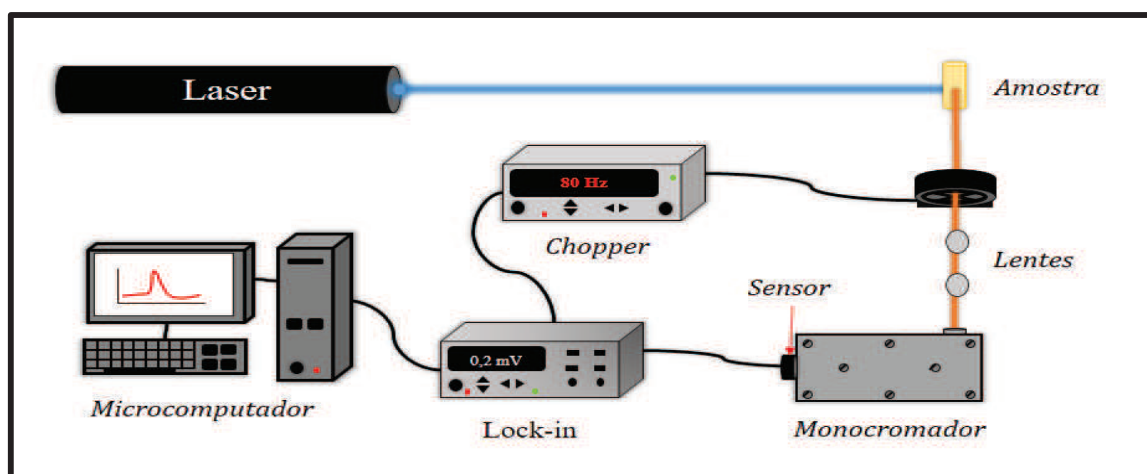


Figura 15. Montagem utilizada para as medidas de luminescência.

O tempo de vida luminescente é o tempo característico que o elétron excitado do íon terra rara leva para decair radiativamente. A Figura 16 apresenta a montagem utilizada para a medida de tempo de vida radiativo, composta por um *chopper* que modula o feixe laser incidido sobre a superfície da amostra, um monocromador e um sensor para a detecção do sinal e um osciloscópio responsável por medir a variação da intensidade do sinal detectado em função do tempo.

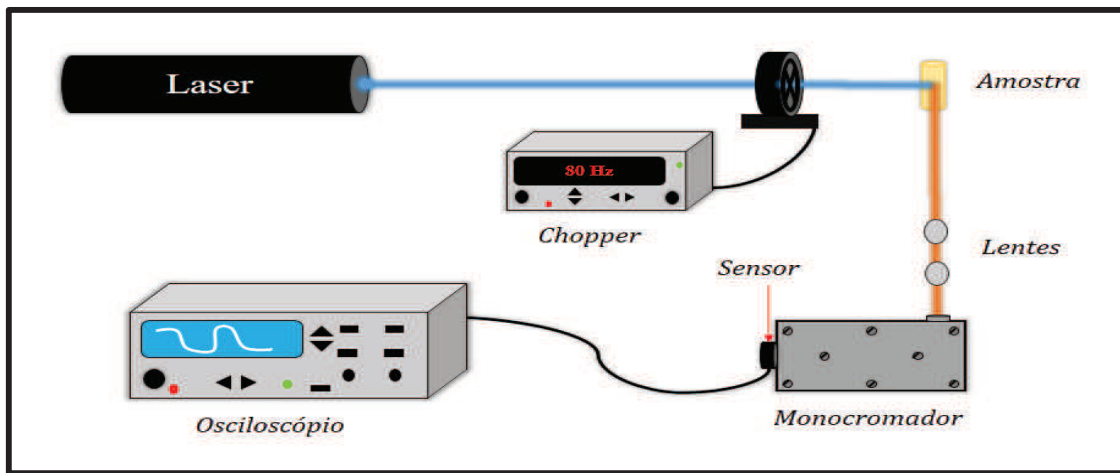


Figura 16. Montagem utilizada para as medidas de tempo de vida [24].

O tempo de vida radiativo é calculado por meio das curvas de decaimento seguindo a equação (10)

$$I(t) = Y_0 + A_1 \exp^{-x/t_0} \quad (10)$$

em que $I(t)$ é a intensidade do sinal de emissão em função do tempo, Y_0 e A_1 são constantes, t_0 é o tempo característico do decaimento do sinal e x é a variável que representa o tempo. A Figura 17 apresenta a curva de decaimento para a amostra Yb:CaBTe22.

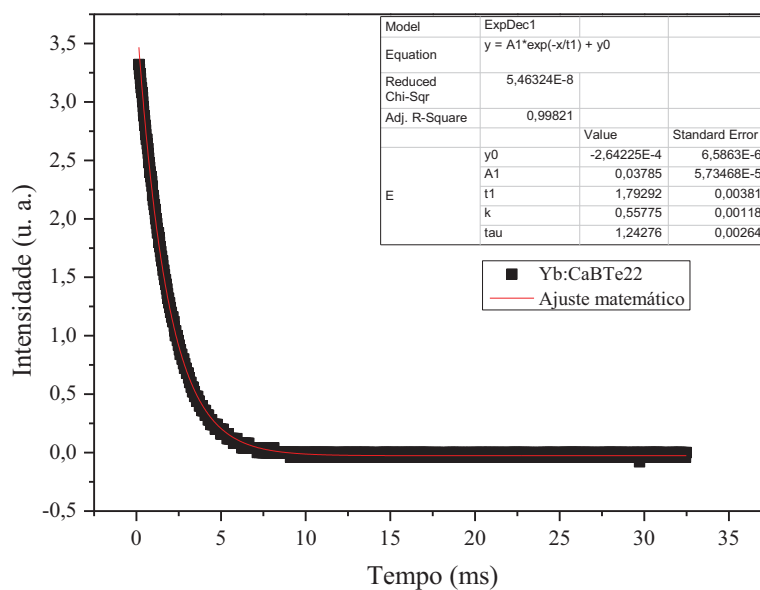


Figura 17. Curva de decaimento do tempo de vida para a amostra Yb:CaBTe22.

3.1.3.5. Seções de choque de Absorção e Emissão

A seção de choque (CS, do inglês *cross section*) é a área na qual os átomos interagem com a radiação eletromagnética, isto é, absorvem ou emitem radiação. A CS é usada como parâmetro para modelagem de lasers e dispositivos ópticos [86]. Para obter uma situação ideal para a aplicação laser, todos os materiais que são utilizados como matrizes para dispositivos optoeletrônicos precisam ser otimizados, tendo uma absorção máxima no comprimento de onda de bombeio e mínima para os demais comprimentos de onda, assim como na emissão, com um máximo de emissão no comprimento de onda do laser e mínimo para os demais comprimentos de onda [90].

Quando se conhece a concentração do íon na amostra em *bulk*, o cálculo direto da seção de choque de absorção se torna fácil. Porém, em fibras ópticas a CS de absorção se torna difícil de mensurar. Outra dificuldade para o cálculo da CS é quando se tem íons com maiores níveis energéticos que não podem ser excitados por um dispositivo emissor de luz simples [91]. Dois métodos são utilizados para o cálculo da seção de choque: Método de McCumber (ou método de Reciprocidade) e o método de Füchtbauer–Landebery (FL). Ambos requerem um conhecimento prévio da estrutura dos níveis de energia dos íons e as medidas de absorção e emissão [92].

Um método utilizado para o cálculo das CS's é o método de Füchtbauer–Landebery ou relação de Einsten, na qual relaciona a seção integrada de absorção com a seção de choque estimulada. O método de FL torna-se inapropriado para o cálculo de CS para alguns íons, como o Er^{3+} , pois para ser possível, o íon deve apresentar uma das duas condições a seguir para deduzir a equação: 1- todas os componentes dos dois níveis precisam ser igualmente populados; 2- as transições devem ter a mesma força, independente dos componentes envolvidos [93]. As equações de FL são derivadas dos coeficientes A e B de Einstein e são escritas como [94]

$$\sigma_{emi} = \frac{\lambda^2}{8\pi\mu^2} A_{21}g(\nu) \quad (11)$$

$$\sigma_{abs} = \frac{g_2}{g_1} \frac{\lambda^2}{8\pi\mu^2} A_{21}g'(\nu) \quad (12)$$

na qual, λ pico principal de emissão/absorção, $g(\nu)$ e $g'(\nu)$ são as *line shapes* de emissão e absorção, respectivamente, g_1 e g_2 são as degenerescências dos níveis, μ é o índice de refração

e A_{21} é a taxa de decaimento espontâneo. Para maiores detalhes acerca do método de FL consulte a referência [94].

O método de reciprocidade ou Método de McCumber relaciona a quantidade de íons que ocupa um determinado nível em um orbital e a suas funções de partição dos níveis mais energético e menos energético dentro do mesmo orbital. Este método, desenvolvido por McCumber, é uma generalização das equações de Einstein, que relaciona as taxas de absorção e emissão. Portanto, ele afirma que basta conhecer a seção de choque de absorção e, então, é possível calcular a seção de choque de emissão por meio da equação desenvolvida por ele (13) [92,95]

$$\sigma_{emi}(\nu) = \sigma_{abs}(\nu) \frac{Z_1}{Z_2} e^{\left[\frac{E_{Z1} - h\nu}{KT}\right]} \quad (13)$$

na qual, E_{Z1} é a linha zero de energia, h é a constante de Planck, ν é a frequência, K é a constante de Boltzman, T é a temperatura, e $\sigma_{abs}(\nu)$ a seção de choque de absorção que é encontrada pela fórmula (14) [96]

$$\sigma_{abs}(\nu) = \frac{2,303 \log \frac{I_0}{I}}{Nl} \quad (14)$$

na qual, $\log I_0/I$ é a absorvância, N é a concentração de íons e l é a espessura da amostra e Z_1 e Z_2 são as funções de partições para os níveis no estado fundamental e excitado podem ser expressas por (15) e (16)

$$Z_1 = \sum e^{-\Delta E_{1i}/KT} \quad (15)$$

$$Z_2 = \sum e^{-\Delta E_{2j}/KT} \quad (16)$$

Portanto, de acordo com a equação apresentada por McCumber, observa-se que é preciso um conhecimento detalhado sobre os níveis, a posição dos níveis e subníveis envolvidos nos cálculos das CS's.

Para este trabalho, a seção de choque de absorção foi calculada utilizando a equação 14 e a seção de choque de emissão foi calculada seguindo o método de McCumber. Os cálculos detalhados estão apresentados no apêndice B desta dissertação.

CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussões

4.1. Análises Estruturais

4.1.1. Difração de raios-X

O padrão de difração de raios X para as amostras Yb:CaBTeX (Figura 18) apresenta duas bandas em aproximadamente $2\theta = 28^\circ$ e $2\theta = 45^\circ$ para todas as amostras. Essas bandas são características de vidros boratos e teluretos [97,98]. Para os difratogramas, observa-se a ausência de picos característicos de cristalitos, no entanto é observado uma ampla dispersão difusa em ângulos pequenos, característicos de materiais que não apresentam periodicidade a longo alcance [99], comprovando assim que as amostras são amorfas.

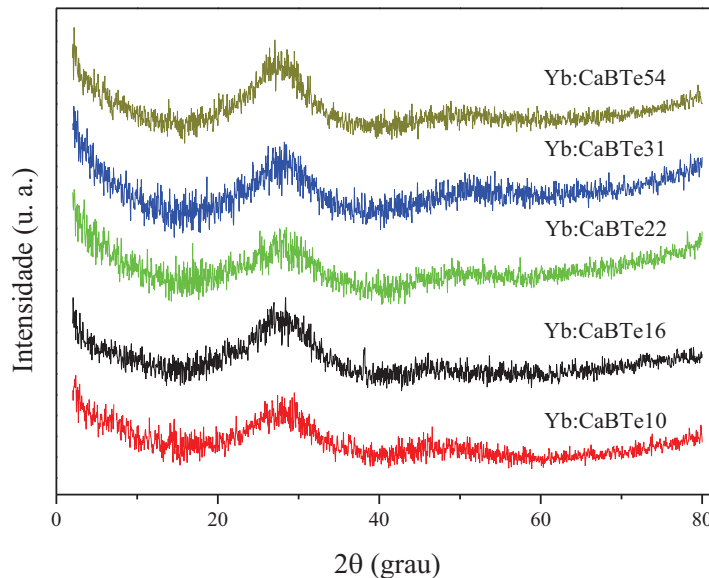


Figura 18. Difratogramas de raios-X dos vidros Yb:CaBTeX.

4.1.2. Densidade e Volume molar

A densidade e volume molar estão apresentados na Figura 19. A densidade dos vidros Yb:CaBTeX aumenta linearmente, de 3,08 a 4,46 g/cm³, em função do conteúdo de TeO₂. A densidade é diretamente afetada pela massa molar dos vidros. O aumento de TeO₂ contribui para um aumento na massa molar dos vidros, uma vez que o B₂O₃ (68,02 g/mol) e CaO (56,1 g/mol) possuem massas molares menores que o TeO₂ (159,6 g/mol) [100]. O aumento na massa molar dos vidros ocasiona um aumento na densidade do material [101,102].

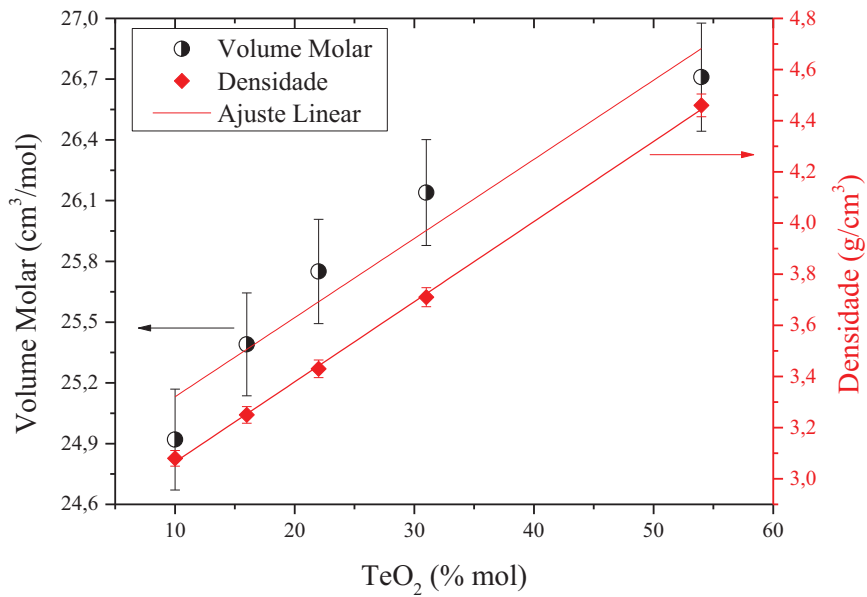


Figura 19. Densidade e Volume Molar em função da concentração de TeO₂ para vidros Yb:CaBTeX.

Embora o volume molar seja inversamente proporcional a densidade, nossos resultados apresentaram um aumento para o volume molar com a adição de TeO₂. O TeO₂ possui maiores valores para o comprimento de ligação e o raio atômico [103] quando comparado ao B₂O₃ e isso causa uma expansão da estrutura rígida do vidro. Além disso, ocorre a modificação das estruturas que formam a rede vítrea dos vidros Yb:CaBTeX aumentando assim a quantidade de espaços ocupados por uma fração de vidro. O aumento na massa molar dos vidros Yb:CaBTeX em função do TeO₂ (Tabela 3) interfere no volume molar, uma vez que são diretamente proporcionais. Esse mesmo comportamento para o aumento da densidade e do volume molar com o aumento de TeO₂ na rede vítrea foi encontrado por Pavani et al [3] e Gaafar et al [4].

Tabela 4. Valores de massa molar, densidade, refratividade molar e polarizabilidade eletrônica para os vidros Yb:CaBTeX.

Amostra	Massa Molar	Densidade	Refratividade Molar	Polarizabilidade Eletrônica
	g/Mol	(g/cm ³) ± 0,03	(cm ³ /mol) ± 0,1	(cm ³ x10 ⁻²⁴) ± 0,06
Yb:CaBTe10	76,8	3,08	8,7	3,47
Yb:CaBTe16	82,5	3,25	9,0	3,58
Yb:CaBTe22	88,3	3,43	9,4	3,72
Yb:CaBTe31	97,0	3,71	10,1	4,00
Yb:CaBTe54	119,1	4,46	11,8	4,70

4.1.3. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman para as amostras Yb:CaBTeX e os espectros Raman deconvoluídos para as amostras Yb:CaBTe10, Yb:CaBTe22 e Yb:CaBTe54 estão apresentados na Figura 20. Nos espectros, destacam-se 6 bandas, representadas pelas letras A, B, C, D, E e F. A banda A (~300 a 400 cm⁻¹) é característica de alongamentos de ligações Ca-O e vibrações de ligações de íons TR com oxigênios [43,104,105].

A banda B (~410 a 588 cm⁻¹) é relativa a alongamentos simétricos de ligações Te-O-Te de estruturas TeO₃, TeO₃₊₁ e TeO₄ e estiramentos de unidades BO₄ com oxigênios não ligados [102,106,107]. Observa-se, para esta banda, que há um aumento de intensidade com o aumento do conteúdo de TeO₂, se tornando mais evidente na amostra Yb:CaBTe54. Isso evidencia uma maior quantidade de ligações Te-O-Te nas estruturas na rede vítrea.

A banda C (~600 a 715 cm⁻¹) é atribuída à combinações de alongamentos assimétricos de ligações Te-O-Te de estruturas TeO₄ [33,34]. Observa-se que houve um aumento nessa banda evidenciando um aumento das unidades TeO₄ na rede vítrea. A banda D, centrada em aproximadamente 780 cm⁻¹, é atribuída a unidades BO₄ [75,104,107]. Para esta banda ainda pode-se atribuir vibrações de estruturas TeO₃ (com NBO's) e TeO₃₊₁, em torno de 720-760 cm⁻¹ [34,43]. O aumento dessa banda confirma o aumento de NBO's na rede vítrea.

As bandas E e F em torno de 1300 a 1600 cm⁻¹ são associadas a alongamentos de ligações B-O com NBO's, distribuídas em meta e piroboratos [43] ligados a outras estruturas

BO_3 com mesmo arranjo [75,99,104]. A banda E, centrada em aproximadamente 1400 cm^{-1} , sofre uma redução com o aumento do conteúdo de TeO_2 , devido à diminuição de grupos boratos na rede vítrea [43]. Pelos resultados de Raman conclui-se que as unidades que compõem a rede vítrea são BO_3 , BO_4 , TeO_3 , TeO_{3+1} e TeO_4 .

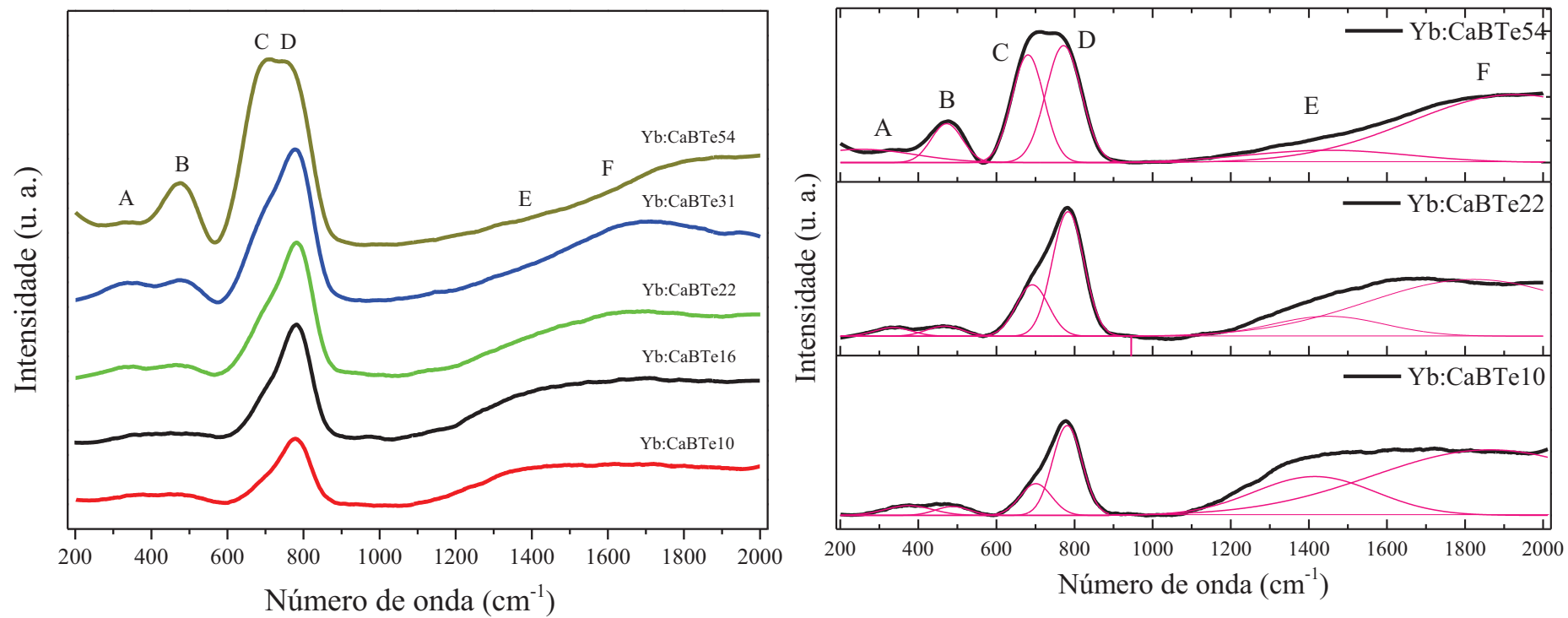


Figura 20. a) Espectros Raman para as amostras Yb:CaBTeX e b) Espectros Raman deconvoluídos para as amostras Yb:CaBTe10, Yb:CaBTe22 e Yb:CaBTe54.

4.1.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR, apresentados na Figura 21a, apresentam três regiões nomeadas de K, L e M. A Figura 21b apresenta o espectro de FTIR deconvoluído para a amostra Yb:CaBTeX, exibindo 8 bandas. A região K, entre 450 a 780 cm^{-1} , é composta por duas bandas que são relativas à vibração das ligações Te-O-Te em unidades com arranjos de bipirâmides trigonais (TeO_4) com oxigênios ligados, e estruturas TeO_3 e TeO_{3+1} , como mostrado na Figura 21b. Essa região K sofre um deslocamento de seu centro (696 cm^{-1} para 630 cm^{-1}) com o aumento da concentração de TeO_2 , devido ao aumento de intensidade da banda 1. Além disso, essa banda se torna mais intensa decorrente de um aumento dessas unidades na rede vítrea. A banda 1, posicionada entre 450 a 595 cm^{-1} , é característica de modos vibracionais de ligações Te-O-Te [43,108]. A banda 2, centrada em torno de 696 cm^{-1} é relativa a alongamentos das ligações de estruturas TeO_4 , foi também observada por Maheshvaran et al [37]. Essa banda também é atribuída a alongamentos de ligações das estruturas TeO_3 [3] e flexão de ligações $\text{O}_3\text{B-O-B O}_3$ [37].

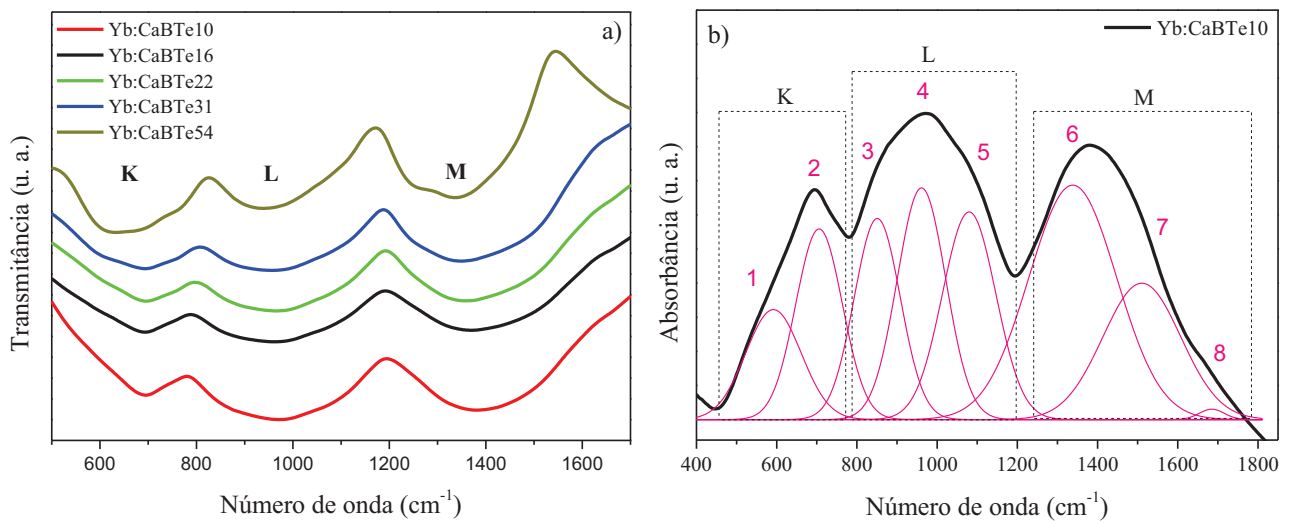


Figura 21. a) Espectros FTIR para as amostras Yb:CaBTeX. b) Espectro FTIR da amostra Yb:CaBTe10 com as deconvoluções da região entre 400 a 1800 cm^{-1} .

A região L, em 800 a 1180 cm^{-1} , é característica de unidades presentes em vidros boratos com alongamentos assimétricos de ligações B-O em unidades BO_4 [11,99]. Essa região é composta por três outras bandas, como mostrado na Figura 21b. A banda 3, centrada em 848 cm^{-1} , é relativa a flexão de unidades BO_4 [7,108]. A banda 4, centrada em 972 cm^{-1} ,

é característica de alongamentos assimétricos de ligações B-O em unidades BO_4 [39] e a banda 5 é relativa às vibrações das ligações B-O em unidades tri, tetra e pentaboratos.

A região M, entre 1200 a 1600 cm^{-1} , e na Figura 21b representada pelas bandas 6, 7 e 8, é relativa aos alongamentos assimétricos de ligações B-O em unidades BO_3 , arranjadas em diversas estruturas [3], com a presença de NBO (BO_2O^-) [99]. Os resultados apresentados evidenciam o aumento de NBO's com o aumento da concentração de TeO_2 . Os espectros de FTIR confirmam a existência das unidades estruturais observadas pelos espectros Raman.

Por meio dos espectros de FTIR foi possível determinar a energia de fônons dos vidros estudados. A determinação ocorre avaliando a banda de menor transmitância na qual apresenta a quantidade de energia mínima responsável pela vibração das moléculas na estrutura vítrea [109]. Os valores para as energias de fônons dos vidros Yb:CaBTeX estão apresentados na Tabela 4. A energia de fônons varia de 972 a 632 cm^{-1} em função da concentração de TeO_2 . Essa diminuição da energia de fônons se deve a mudanças estruturais e ao aumento de NBO, que gera uma diminuição da conectividade da rede. Além disso, os vidros Teluretos apresentam menor energia de fônons que os vidros Boratos, então a substituição do B_2O_3 por TeO_2 causa uma diminuição na energia de fônons dos vidros Yb:CaBTeX.

Tabela 5. Energia de fônons para os vidros Yb:CaBTeX.

Amostra	Energia de Fônons (cm^{-1})
Yb:CaBTe10	972
Yb:CaBTe16	960
Yb:CaBTe22	960
Yb:CaBTe31	956
Yb:CaBTe54	632

4.2. Análises Térmicas

4.2.1. Análise Térmica Diferencial (DTA)

As temperaturas de transição vítrea (T_g), de início de cristalização (T_x) e o parâmetro de estabilidade térmica ($T_x - T_g$) são influenciados por mudanças na estrutura do material e definem algumas características do vidro como resistência à cristalização, facilidade de formação vítrea e grau de desordem do vidro [80]. Os valores para T_g , T_x e $T_x - T_g$ para as amostras Yb:CaBTeX obtidos pela técnica de DTA estão apresentados na Tabela 65.

Tabela 6. Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), da temperatura de início de cristalização (T_x) e parâmetro de estabilidade térmica ($T_x - T_g$) para as amostras Yb:CaBTeX.

Amostra	T_g (°C) (±5)	T_x (°C) (±7)	$T_x - T_g$ (°C) (±9)
Yb:CaBTe10	595	696	101
Yb:CaBTe16	566	681	115
Yb:CaBTe22	531	693	162
Yb:CaBTe31	487	689	202
Yb:CaBTe54	395	635	240

Para os vidros Yb:CaBTeX foi observado, de acordo com a Figura 23, uma diminuição na T_g com o aumento do conteúdo de TeO_2 variando de 595 °C para a 395 °C para as amostras Yb:CaBTe10 e Yb:CaBTe54, respectivamente. Esse comportamento também foi verificado por Yardimci et al [41] e Kaur et al [39] em seus trabalhos que relatam o estudo de vidros boroteluretos. A diminuição da T_g está relacionada com as entalpias das ligações entre boro (B) e oxigênio (O) e telúrio (Te) e oxigênio (O). A ligação B-O tem uma entalpia de ligação (~808,8 KJ/mol) maior que a entalpia de ligação entre Te-O (~376,1 KJ/mol). Portanto, a ligação Te-O precisa de menos energia para ser quebrada, e conseqüentemente, causa uma diminuição na T_g [39]. A diminuição também pode ser atribuída à diminuição da conectividade da rede, uma vez que foi verificado pelos resultados de Raman e FTIR que o aumento do conteúdo de TeO_2 causa o aparecimento de NBO's.

Observa-se na Figura 22 que a T_x têm uma tendência a diminuir com o aumento do conteúdo de TeO_2 . Isso pode ser atribuído à tendência de cristalização do TeO_2 e ao aumento

de estruturas mais conectadas, como estruturas BO_4 , o que possibilita uma maior facilidade de organização dessas estruturas em uma menor temperatura.

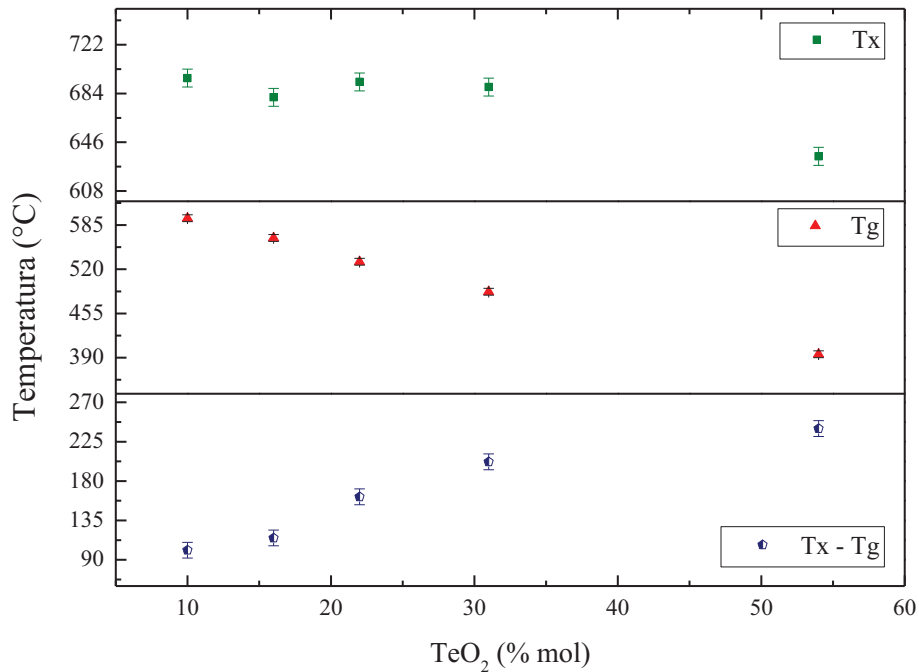


Figura 22. T_g, T_x e T_x-T_g para as amostras Yb:CaBTeX em função da concentração de TeO₂.

O parâmetro de estabilidade térmica (T_x-T_g) para os vidros Yb:CaBTeX aumenta em função da concentração de TeO₂, e apresentam valores entre 101 e 240 °C para as amostras Yb:CaBTe10 e Yb:CaBTe54, respectivamente, indicando para todas as amostras boa estabilidade térmica [27,80], quando comparados aos vidros oxifluoretos [27] e sílica fundida [110]. O vidro Yb:CaBTe54, pelos dados apresentados na Tabela 5, se destaca por apresentar os menores valores para as T_g e T_x, e a maior estabilidade térmica.

4.2.2. Calor Específico

Os valores de calor específico para os vidros Yb:CaBTeX, apresentados na Figura 23 variam entre 0,71 e 0,43 J g⁻¹ K⁻¹ para as amostras Yb:CaBTe10 e Yb:CaBTe54, respectivamente.

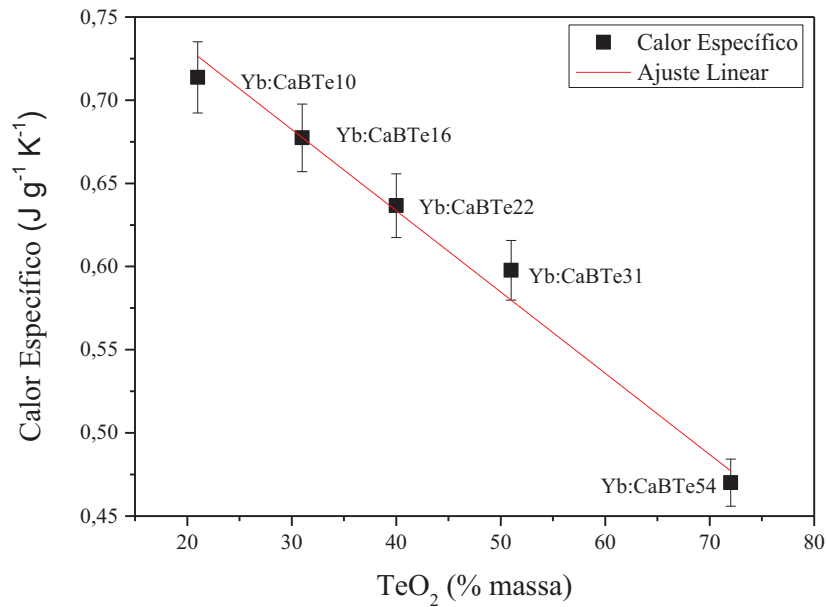


Figura 23. Calor específico em função da concentração em % em massa de TeO₂ para as amostras Yb:CaBTeX.

Esse comportamento pode ser explicado pela quantidade de osciladores na rede vítrea. A substituição de CaO (2 unidades) e B₂O₃ (5 unidades) por TeO₂ (3 unidades) gera uma diminuição dos osciladores na rede [111], facilitando a vibração da rede em temperaturas mais baixas [7]. O calor específico também é afetado pela formação de novas estruturas como TeO₄, TeO₃ e TeO₃₊₁ na rede vítrea em consequência do aumento do conteúdo de TeO₂, uma vez que a entalpia de ligação entre B-O é maior que a entalpia de ligação entre Te-O, como foi retratado na seção anterior, facilitando a vibração da rede com menor energia [39].

4.3. Análises Ópticas e Espectroscópicas

4.3.1. Índice de Refração

Na Figura 24 são apresentados os valores de índice de refração para os vidros Yb:CaBTeX. O índice de refração para esses vidros aumenta linearmente, dentro do erro, com o aumento do conteúdo de TeO₂, variando de 1,62 a 1,84. Esse mesmo comportamento foi relatado por Maheshvaran e colaboradores [37] em seu estudo com vidros boroteluretos.

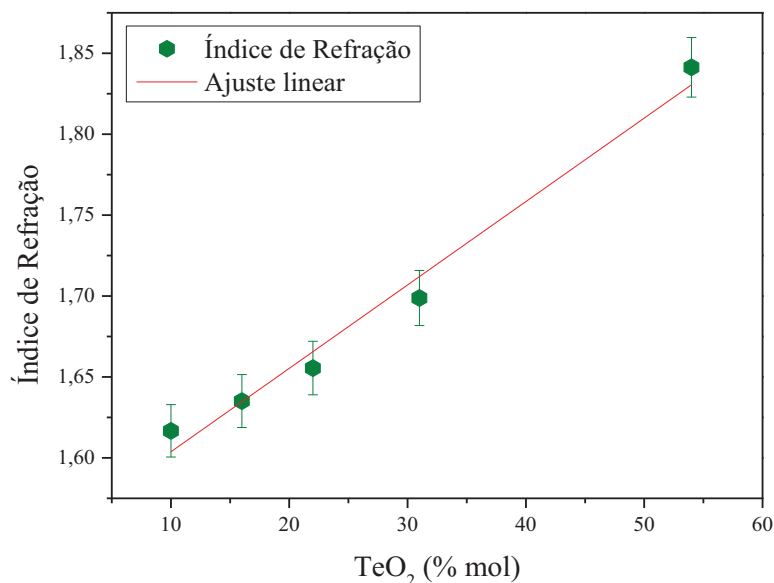


Figura 24. Índice de refração para o comprimento de onda de 632,8 nm em função da concentração de TeO₂ para as amostras Yb:CaBTeX.

Esse comportamento apresentado para o índice de refração é esperado uma vez que n é dependente tanto da densidade [87] quanto da polarizabilidade eletrônica do material [15,112]. O aumento na densidade da série vítrea com o acréscimo da concentração de TeO₂ é um dos principais fatores que acarretam no aumento do índice de refração. Dimitrov e colaboradores [113] ainda relatam em seu trabalho que os vidros que contêm altas concentrações de B₂O₃, possuem baixo índice de refração e baixa polarizabilidade eletrônica, o que comprova o aumento do índice de refração nos vidros Yb:CaBTeX quando há a diminuição desse formador na rede vítrea.

Os vidros Yb:CaBTeX apresentam maiores valores de índice de refração quando comparados a outros vidros como os vidros chumbo silicatos ($n = 1,64$ a $1,67$) [114], vidros fluoroboratos ($n = 1,48$ a $1,51$) [115] [81]. Altos valores de índice de refração para os vidros Yb:CaBTeX podem indicar uma possível aplicação desses materiais na óptica não-linear [116].

4.3.2. Polarizabilidade Eletrônica

Os valores para a polarizabilidade eletrônica dos vidros Yb:CaBTeX estão apresentados na Figura 25. Os valores aumentam linearmente, dentro do erro, de 3,7 para 4,7 Å³ para os vidros Yb:CaBTe10 e Yb:CaBTe54, respectivamente, que corresponde a um aumento de aproximadamente 23%.

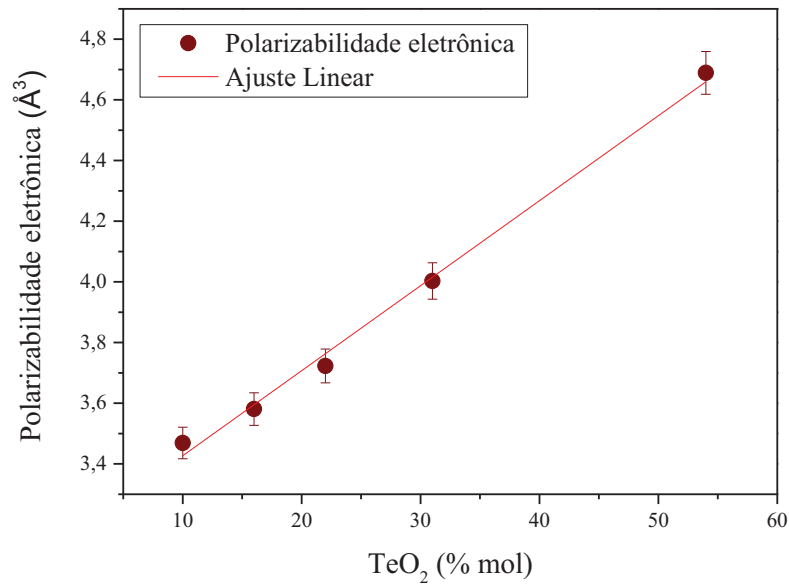


Figura 25. Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de TeO₂ para os vidros Yb:CaBTeX.

Esse aumento está relacionado com o aumento da refatividade molar, do índice de refração e da densidade [66]. Os valores de refatividade molar para os vidros Yb:CaBTeX, apresentados na Tabela 3, aumentam com o aumento do volume molar.

Além disso, os cátions presentes na rede vítrea também influenciam diretamente na polarizabilidade eletrônica dos materiais vítreos. O íon Te⁴⁺ possui uma polarizabilidade eletrônica alta (1,595 Å³) quando comparado aos íons B³⁺ (0,002 Å³) e Ca²⁺ (0,469 Å³) [117]. Então, para os vidros CaBTe dopados com Yb³⁺, a substituição de B₂O₃ e CaO por TeO₂ causa o aumento na polarizabilidade eletrônica [39,87,113].

O aumento da concentração de TeO₂ nos vidros Yb:CaBTeX pode originar o aparecimento de oxigênios não ligados (NBO's) na rede vítrea. Os NBO's possuem uma polarizabilidade eletrônica alta, o que pode contribuir para um aumento na polarizabilidade eletrônica dos vidros Yb:CaBTeX em função da concentração de TeO₂ [5].

4.3.3. Absorção Óptica

Os espectros de coeficiente de absorção óptica para as amostras Yb:CaBTeX estão apresentados na Figura 26. Neste espectro, as bandas alargadas entre 900 e 1050 nm são características da transição eletrônica do nível fundamental ²F_{7/2} para o nível excitado ²F_{5/7}

para o íon Yb^{3+} , confirmando a dopagem da matriz vítrea [56]. É observado que há um deslocamento na borda da banda fundamental de absorção para comprimentos de onda maiores com o aumento da concentração de TeO_2 , causado possivelmente pela mudança das estruturas que pode acarretar no aparecimento de NBO's. Os espectros de absorção foram utilizados para analisar em qual comprimento de onda o Yb^{3+} deve ser excitado para as medidas de luminescência e tempo de vida. Além disso, são utilizados para avaliar a energia de *band gap* dos vidros $\text{Yb}:\text{CaBTeX}$ e para calcular as seções de choque de absorção e de emissão.

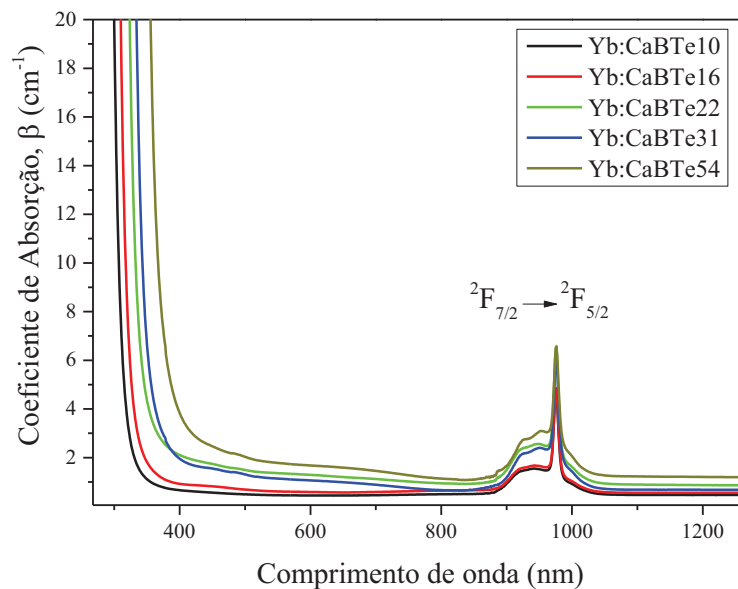


Figura 26. Espectros de coeficiente de absorção óptica para as amostras $\text{Yb}:\text{CaBTeX}$.

Por meio dos espectros de coeficiente de absorção óptica foi determinado o *band gap* óptico para os vidros $\text{Yb}:\text{CaBTeX}$. O *band gap* óptico foi calculado de acordo com a relação de Tauc e Wood [89] que relaciona a banda de maior absorção da base vítrea com a energia do fóton. A Figura 27 apresenta o Tauc's plot em função da energia de fótons para os vidros $\text{Yb}:\text{CaBTeX}$. Para $\text{Yb}:\text{CaBTeX}$ o índice $m = 2$ apresentou melhor plot, o que sugere que as transições que ocorrem na rede vítrea são transições permitidas indiretas. Observa-se que as bordas da banda de absorção fundamental deslocam-se para comprimentos de ondas maiores, e conseqüentemente, para energias menores, com o aumento da concentração de TeO_2 . Isso ocorre em consequência do aumento de NBO's na rede vítrea que possuem elétrons fracamente ligados [112,118].

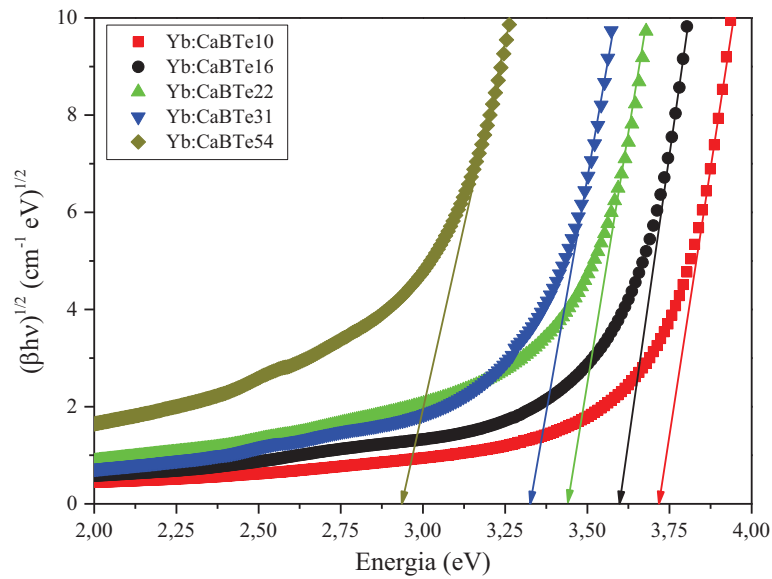


Figura 27. Borda das bandas do coeficiente de absorção óptica, com $m = 2$, para as amostras Yb:CaBTeX.

É conhecido que as bandas de valência e de condução são formadas pela presença de O^{2-} e cátions. O elétron excitado transitando entre as bandas citadas possuem o mesmo comportamento dos elétrons trocados entre os íons presentes na rede vítrea, portanto a *band gap* pode ser relacionado com a eletronegatividade dos íons presentes na rede vítrea.

A Figura 28 apresenta a energia do *band gap* óptico em função da concentração de TeO_2 . A energia do *band gap* óptico determinada para os vidros Yb:CaBTe varia de 3,72 eV para a 2,9 eV com o aumento do conteúdo de TeO_2 , apresentando uma diminuição de ~23%.

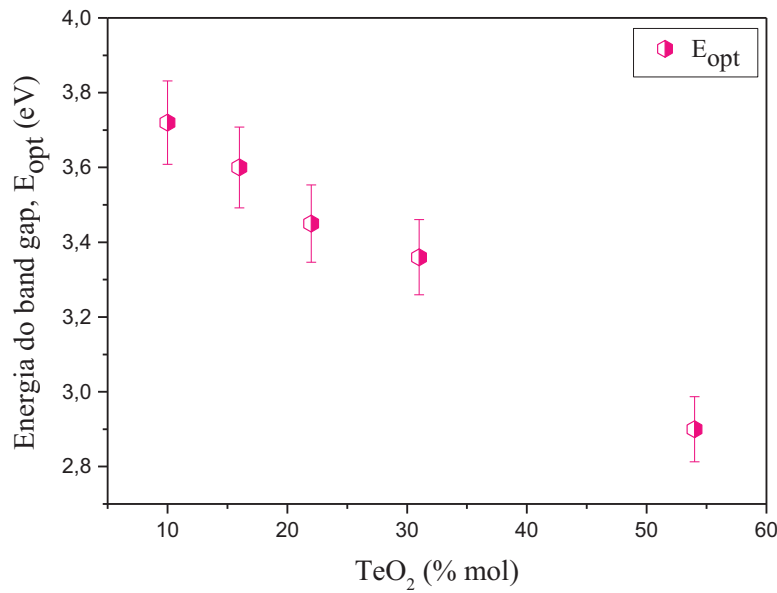


Figura 28. Energia do *band gap* óptico em função da concentração de TeO₂ para as amostras Yb:CaBTeX.

O aumento da concentração de TeO₂ pode acarretar no aumento de estruturas TeO₄, em que o átomo de Te está rodeado por 4 átomos de O. O átomo de O está ligado a 2 átomos de Te, ligações estas que podem ser facilmente deformadas. A mudança dos ângulos dessas ligações pode ocorrer pela presença de um modificador na rede vítrea, originando o aparecimento dos NBO's [118]. Esses NBO's causam uma depolimerização da estrutura vítrea diminuindo o *band gap* óptico, que indica o grau de ionicidade da rede vítrea.

4.3.4. Seção de Choque de Absorção e Emissão

Após determinar o coeficiente de absorção óptica, e conhecendo-se a concentração do íon Yb³⁺/cm³ (N), foi possível determinar, por meio do método de McCumber (método de Reciprocidade), a seção de choque de absorção e a seção de choque de emissão para as amostras Yb:CaBTeX. A Figura 29 apresenta as CS de absorção e emissão para as amostras Yb:CaBTe10 e Yb:CaBTe22. A Tabela 6 apresenta os valores para as CS de absorção e emissão para o pico em 975 nm para todas as amostras.

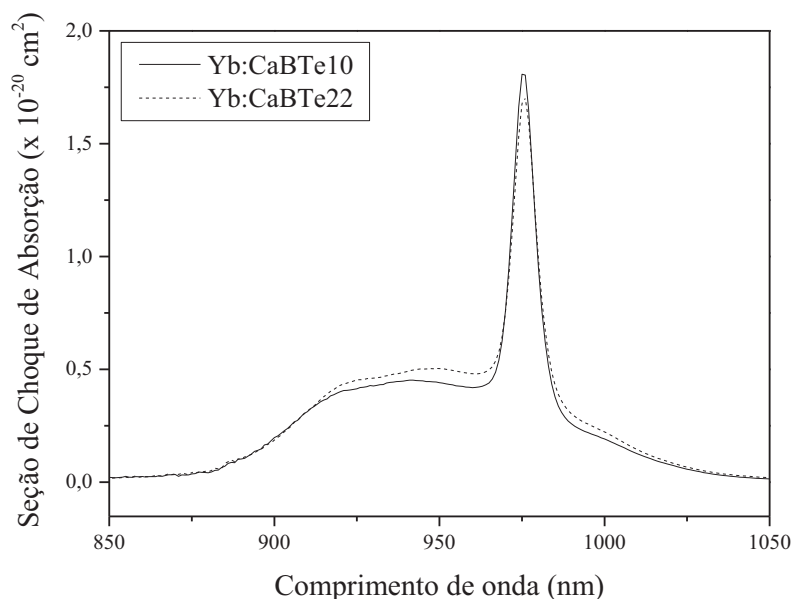


Figura 29. Seção de choque de Absorção para os vidros Yb:CaBTe10 e Yb:CaBTe22.

Os resultados para a CS de absorção para a transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ não exibiram mudanças significativas com o aumento do conteúdo de TeO₂ apresentando altos valores de aproximadamente $1,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Observa-se que a CS de absorção para este íon possui uma ampla janela de absorbância entre 870 a 1050 nm, com maior intensidade para o pico em 975 nm, o que possibilita uma variedade de bombeamento. Ressalta-se que o Yb³⁺ apresenta algumas características como por exemplo uma CS de absorção com uma ordem de grandeza maior quando comparado aos outros íons TR [24,63], que o torna promissor a ser utilizado como codopante em sistemas multidopados. Além disso, por apresentarem alta CS de absorção, sistemas dopados com Yb³⁺ são fáceis de serem excitados utilizando lasers diodo que são classificados como lasers comerciais e economicamente acessíveis [68].

A Figura 30 apresenta a seção de choque de emissão para a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ para os vidros Yb:CaBTeX. Os valores para a CS de emissão para os vidros Yb:CaBTeX são próximos a $3,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e estão apresentados na Tabela 6. Observa-se que esses valores também não variam significativamente, uma vez que, pela equação 23, a CS de emissão é diretamente proporcional a CS de absorção, portanto possuem comportamento similares. Quando comparados aos vidros Yb:teluretos ($1,79$ a $2,40 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [119] e aos vidros Yb:fosfatos ($1,19$ a $1,32 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [120], os vidros Yb:CaBTe apresentam altos valores de CS de emissão.

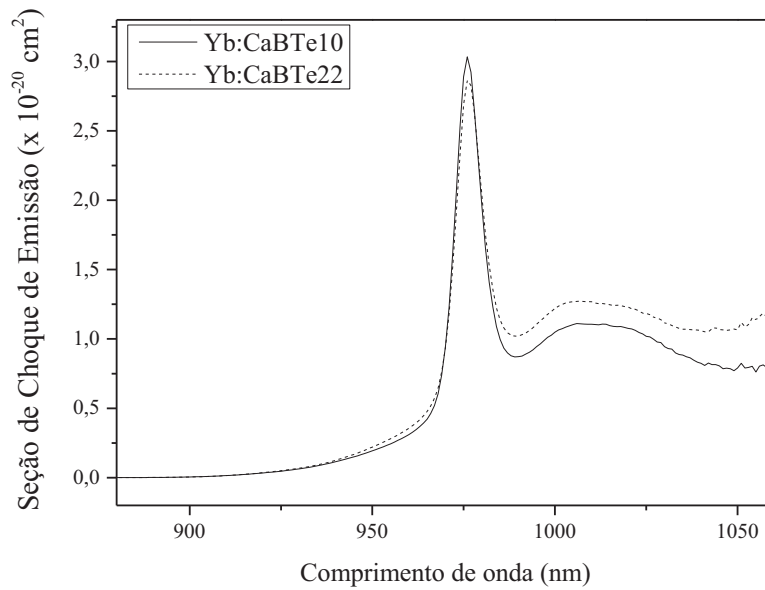


Figura 30. Seção de Choque de Emissão para os vidros Yb:CaBTe10 e Yb:CaBTe22.

Altos valores de CS de emissão, quando associados com altos valores de tempo de vida que permitem um maior armazenamento de energia no estado excitado e alta seção de absorção que favorece um bombeamento mais eficiente, possibilita ao vidro dopado com Yb^{3+} uma melhor operação laser e ainda a sintonia desse laser [121]. Portanto, por possuir altos valores para as CS de absorção e emissão, pode-se considerar os vidros Yb:CaBTeX bons doadores de energia quando utilizados como codopantes e favoráveis a uma emissão laser na faixa espectral apresentada.

Tabela 7. Número de íons/ cm^3 (N), distância interiônica (d), tempo de vida (t_0), energia do *band gap* óptico (E_{opt}) e seções de choque de absorção σ_{abs} e emissão σ_{emi} para os vidros Yb:CaBTeX.

Vidros	N	d	t_0	E_{opt}	$\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$	$\sigma_{\text{emi}}(\lambda)$
	($\times 10^{20}$) ($\pm 0,02$)	($\times 10^{-10}$) m ($\pm 0,2$)	ms ($\pm 0,08$)	eV ($\pm 0,06$)	$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$	
Yb:CaBTe10	2,42	16,0	1,77	3,72	1,80	3,03
Yb:CaBTe16	2,37	16,1	1,77	3,60	1,81	3,04
Yb:CaBTe22	2,34	16,2	1,79	3,45	1,70	2,86
Yb:CaBTe31	2,30	16,3	1,76	3,36	1,66	2,80
Yb:CaBTe54	2,25	16,4	1,67	2,90	1,70	2,86

4.3.5. Luminescência e Tempo de Vida

Considerando os espectros de absorção para as amostras Yb:CaBTeX, foi escolhido excitá-las utilizando um laser de comprimento de onda de 915 nm. A Figura 31 apresenta os espectros de emissão no intervalo de 900 a 1100 nm para a transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. No detalhe dessa Figura 31 apresenta-se a intensidade de emissão do pico em 975 nm para as amostras Yb:CaBTeX. Observa-se que a intensidade de emissão para este pico diminui com o aumento da concentração de TeO₂, dentro do percentual de erro,

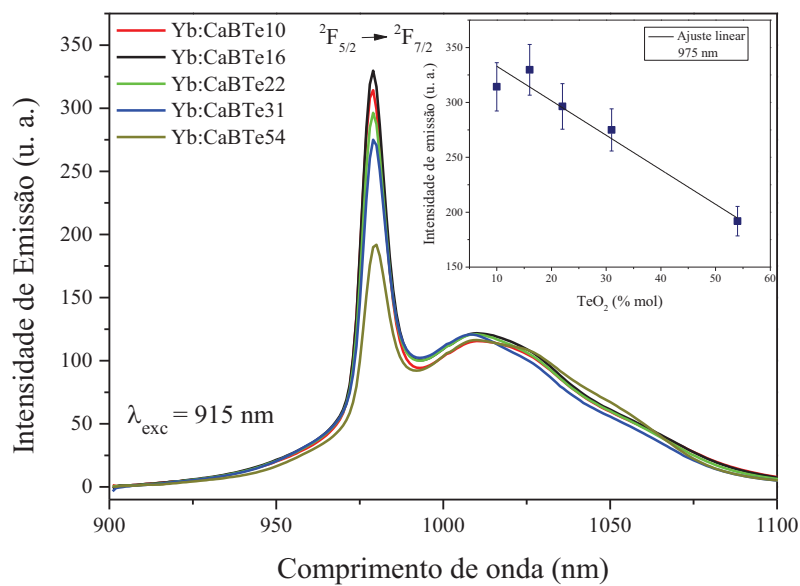


Figura 31. Espectros de Luminescência para os Vidros Yb:CaBTeX. No detalhe apresenta a intensidade do pico em 975 nm.

A diminuição da luminescência para o pico em 975 nm com o aumento da concentração de TeO₂ ocorre devido à diminuição do número de Yb³⁺/cm³ (*N*) nos vidros Yb:CaBTeX, os quais são apresentados na Tabela 6. A substituição de B₂O₃ por TeO₂ incorpora na matriz vítrea uma maior quantidade de átomos de Te, que possui elevado raio iônico (88 pm) [122] quando comparado ao raio iônico do B (23 pm) [123], o qual ocupa maior espaço na rede vítrea e causa uma diminuição de *N*. Então, quanto menor a quantidade de Yb³⁺ em um determinado volume da amostra em que está sendo incidido o feixe laser excitante, menor a quantidade de íons excitados, gerando, assim, uma menor intensidade de emissão desses íons para as amostras com maior conteúdo de TeO₂.

Como é observado, a emissão do Yb^{3+} em 1015 nm, não sofre uma redução de intensidade com o aumento do conteúdo de TeO_2 como ocorre para o pico em 975 nm. Venkata Krishnaiah e colaboradores [82] também observaram esse comportamento o qual é explicado pelo aumento na razão entre as intensidades dos picos em 1003 e 975 nm ($R = I_{1003}/I_{975}$). Esse aumento na razão das intensidades pode indicar uma possível ocorrência de processos como reabsorção e *radiation trapping*.

Foram realizadas medidas de tempo de vida radiativo para a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (975 nm) excitando as amostras em 915 nm. Os valores do tempo de vida radiativo para as amostras Yb:CaBTeX estão apresentados na Figura 32. Observa-se que o tempo de vida não sofre uma variação significativa, dentro do erro, com o aumento do conteúdo de TeO_2 .

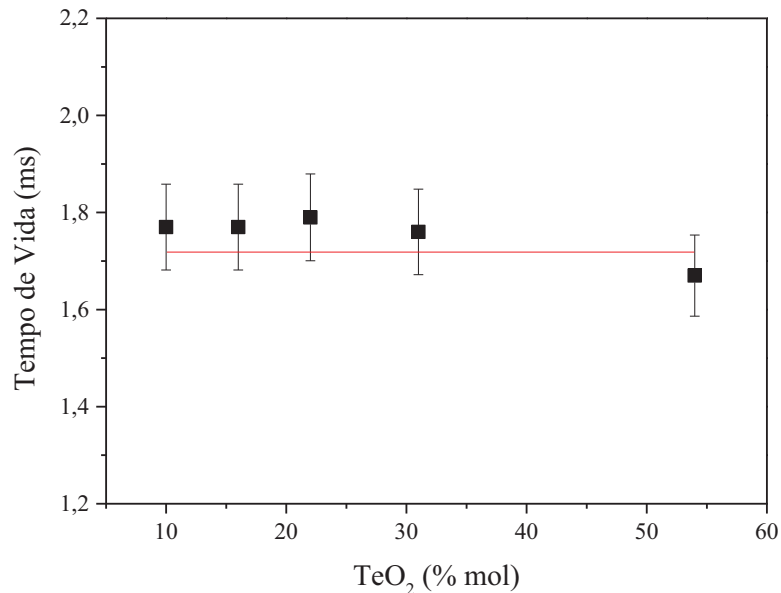


Figura 32. Tempo de vida radiativo e distância interiônica em função do conteúdo de TeO_2 para as amostras Yb:CaBTeX .

Comparado a outros vidros dopados com Yb^{3+} como CAS ($t_0 = 0,76$ ms), LSCAS (0,78 ms) [124], silicatos ($t_0 = 0,61$ a 0,80 ms) [125], fosfatos ($t_0 = 0,54$ a 1,05 ms) [82] e teluretos ($t_0 = 0,68$ a 0,80) [126] os vidros Yb:CaBTeX apresentam altos valores de tempo de vida que os permitem armazenar maiores energias no estado excitado, utilizando baixa ou moderada potência de bombeio [125].

CAPÍTULO 5 - Conclusão e Perspectivas

Os vidros Yb:CaBTeX, sintetizados e caracterizados, mostraram-se transparentes e levemente amarelados. Os resultados obtidos permitiram afirmar que os vidros CaBTeX, em todas as suas composições, mostraram-se suscetíveis a dopagem com o íon Yb³⁺. Foi possível avaliar como a adição de TeO₂ influencia nas propriedades desses materiais, uma vez que algumas delas apresentaram mudanças em função do aumento do conteúdo deste formador, como o índice de refração, a polarizabilidade eletrônica, a estabilidade térmica, entre outros. Além disso, os vidros Yb:CaBTeX apresentaram altos valores para as CS de absorção e emissão, que os tornam favoráveis a incorporação de um segundo íon dopante, como por exemplo o Er³⁺, que apresenta uma sobreposição das bandas de absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ com a transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Yb³⁺, a fim de avaliar a capacidade de transferência de energia entre os íons nessa base. Os altos valores do tempo de vida e CS de absorção e emissão e a boa estabilidade térmica, combinados com as demais propriedades apresentadas neste trabalho, fazem dos vidros Yb:CaBTeX possíveis candidatos a serem utilizados como dispositivos fotônicos.

Perspectivas

Os resultados obtidos para os vidros CaBTe dopados com Yb³⁺ permitem diversas possibilidades para estudos a fim de melhor caracterizá-los com o intuito de direcionar as possíveis aplicações. As perspectivas são:

1. Avaliar as propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas de vidros CaBTe dopados com Yb³⁺ em função da concentração de Yb₂O₃;
2. Avaliar as propriedades dos vidros CaBTe codopados com Er³⁺:Yb³⁺.

3. REFERÊNCIAS

- [1] N. Elkhoshkhany, R. El-Mallawany, Optical and kinetics parameters of lithium borotellurite glasses, *Ceram. Int.* 41 (2015) 3561–3567. doi:10.1016/j.ceramint.2014.10.182.
- [2] Z. Xudong, X. Tiefeng, N. Qiuhua, D. Shixun, S. Xiang, Z. Xianghua, Influence of B_2O_3 on Spectroscopic Properties of Er^{3+} Yb^{3+} co-doped tungsten-tellurite Glasses, *J. Os Rare Earths.* 24 (2006) 771–776.
- [3] P.G. Pavani, S. Suresh, V.C. Mouli, Studies on boro cadmium tellurite glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 34 (2011) 215–220. doi:10.1016/j.optmat.2011.08.016.
- [4] M.S. Gaafar, I. Saarany, T. Alharbi, Structural investigations on some cadmium-borotellurate glasses using ultrasonic, FT-IR and X-ray techniques, 616 (2014) 625–632. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.145.
- [5] Z. Ashur, S. Mahraz, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, Band gap and polarizability of borotellurite glass: Influence of erbium ions, *J. Mol. Struct.* 1072 (2014) 238–241. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.05.017.
- [6] M.K. Halimah, W.M. Daud, H. a a Sidek, a. S. Zainal, a. H. Zainul, H. Jumiah, Structural analysis of borotellurite glass, *Am. J. Appl. Sci.* 4 (2007) 323–327. doi:10.3844/ajassp.2007.323.327.
- [7] E.C. PAZ, Estudo e desenvolvimento de vidros no sistema cálcio borotelurito, Diss. Apresentada Ao Programa Pós-Graduação Em Ciência Dos Mater. - Univ. Fed. Do Maranhão. (2015) 68.
- [8] R. El-Mallawany, Evaluation of optical parameters of some tellurite glasses, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 125 (2014) 6344–6346. doi:10.1016/j.ijleo.2014.07.129.
- [9] K. Annapurna, R.N. Dwivedi, S. Buddhudu, Temperature dependent luminescence characteristics of Sm^{3+} - doped silicate glass, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 3896 (1999) 2–6. doi:S1386-1425(99)00119-5.
- [10] T. Xu, X.X. Zhang, S. Dai, Q. Nie, X. Shen, X.X. Zhang, Effect of SiO_2 content on the thermal stability and spectroscopic properties of Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped tellurite borate glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 389 (2007) 242–247. doi:10.1016/j.physb.2006.06.156.
- [11] K. Annapoorani, K. Maheshvaran, S. ArunKumar, N. Suriya Murthy, T. Soukka, K. Marimuthu, Structural and spectroscopic behavior of $Er^{3+}:Yb^{3+}$ co-doped lithium telluroborate glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 457 (2015) 66–77. doi:10.1016/j.physb.2014.09.043.
- [12] G. Lei, J.E. Anderson, M.I. Buchwald, B.C. Edwards, R.I. Epstein, M.T. Murtagh, G.H. Sigel, Spectroscopic evaluation of Yb^{3+} -doped glasses for optical refrigeration, *IEEE J. Quantum Electron.* 34 (1998) 1839–1844. doi:10.1109/3.720216.
- [13] O.L. Alves, Vidros, *Química Nov. Na Esc. Edição Esp* (2001) 13–24.
- [14] E.D. Zanotto, Vidros: arte, ciência e tecnologia de 4000 a.C. a 2000 d.C., *Artig. Técnicos, Eng. Materiais - Univ. Fed. São Carlos.* 1 (1989) 33–36.
- [15] J.E.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd ed., New York, USA, 2005.

- [16] E. Axinte, Glasses as engineering materials: a review, *Mater. Des.* 32 (2011) 1717–1732. doi:10.1016/j.matdes.2010.11.057.
- [17] N.G.C. Astrath, Determinação e análise de propriedades térmicas e ópticas de sólidos não cristalinos em altas e baixas temperaturas, Tese Apresentada Ao Dep. Física - Univ. Estadual Mar. (2006).
- [18] I. Gutzow, J. Schmelzer, *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, realogy and Crystallization*, New York, 1995. doi:10.1007/978-3-662-03187-2.
- [19] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, (1932) 3841–3851.
- [20] G.H.A. de Melo, Estudo de vidros Cálcio Boroaluminato dopados com Eu_2O_3 , Diss. Apresentada Ao Programa Pós Grad. Em Ciência Dos Mater. - Univ. Fed. Do Maranhão. (2015) 99.
- [21] A. Novatski, Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti_{3+} ou Ce_{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente, Tese Apresentada Ao Dep. Física - Univ. Estadual Mar. (2009).
- [22] R. Pereira, Caracterização estrutural e elétrica de vidros Silicatos de Lítio dopados com Nd_2O_3 , Diss. Apresentada Ao Programa Pós-Graduação Em Física - Univ. Fed. Mato Grosso. (2012) 73.
- [23] E.B. de Araújo, Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia, *Rev. Bras. Ensino Física.* 19 (1997) 325–329.
- [24] M.J. Barboza, Propriedades Termo-ópticas e transferência de Energia nos Vidros Aluminosilicatos de Cálcio co-dopados com Er e Yb, Tese Apresentada Ao Dep. Física - Univ. Estadual Mar. (2010) 1–84.
- [25] P.R. Prezas, M.J. Soares, F.N.A. Freire, M.P.F. Graça, Structural , electrical and dielectric characterization of $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ glasses, *Mater. Res. Bull.* 68 (2015) 314–319. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.02.031.
- [26] M.A. Khaled, H. Elzahed, S.A. Fayek, M.M. El-Ocker, Optical absorption, infrared and differential thermal analysis studies of borotellurite glass containing nickel, *Mater. Chem. Phys.* 37 (1994) 329–332. doi:10.1016/0254-0584(94)90170-8.
- [27] F. Wang, M. Cai, R. Chen, X. Jing, B. Li, Y. Tian, J. Zhang, S. Xu, The influence of TeO_2 on thermal stability and $1.53\mu\text{m}$ spectroscopic properties in Er^{3+} doped oxyfluorite glasses, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 150 (2015) 162–169. doi:10.1016/j.saa.2015.05.025.
- [28] S.P.H. Syed Hashim, H.A.A. Sidek, M.K. Halimah, K.A. Matori, W.M.D. Wan Yusof, M.H. Mohd Zaid, The effect of remelting on the physical properties of borotellurite glass doped with manganese, *Int. J. Mol. Sci.* 14 (2013) 1022–1030. doi:10.3390/ijms14011022.
- [29] Y. Iwadate, H. Kenmotsu, T. Hattori, X-ray diffraction study of the short-range structure of $\text{LiCl-Li}_2\text{O-TeO}_2$ glasses, *J. Alloys Compd.* 305 (2000) 130–135. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00730-1.
- [30] M. Arnaudov, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, L. Markova, Infrared-spectral investigation of tellurites, *Igarss 2014.* 17 (1982) 1121–1129. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- [31] W.L.L. Konijnendijk, J.M.M. Stevels, The structure of borate glasses studied by

- Raman scattering, *J. Non. Cryst. Solids.* 18 (1975) 307–331. doi:10.1016/0022-3093(75)90137-4.
- [32] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, Tellurite glass: a new candidate for fiber devices, *Opt. Mater. (Amst).* 3 (1994) 187 – 203. doi:10.1016/0925-3467(94)90004-3.
- [33] T. Sekiya, N. Mochida, A. Soejima, Raman spectra of binary tellurite glasses containing tri - or tetra - valent cations, *J. Non. Cryst. Solids.* (1995) 115–123. doi:10.1016/0022-3093(95)00290-1.
- [34] A. Chagraoui, A. Tairi, K. Ajebli, H. Bensaid, New tellurite glasses and crystalline phases in the $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TeO}_2$ system : Synthesis and characterization, 495 (2010) 67–71. doi:10.1016/j.jallcom.2009.11.115.
- [35] V.O. Sokolov, V.G. Plotnichenko, V. V. Koltashev, E.M. Dianov, On the structure of tungstate-tellurite glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 5618–5632. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.006.
- [36] C.S. Ray, D.E. Day, Structural Properties and Crystallization of Sodium Tellurite Glasses, *Croat. Chem. Acta.* 81 (2008) 9–16.
- [37] K. Maheshvaran, P.K. Veeran, K. Marimuthu, Structural and optical studies on Eu^{3+} doped boro-tellurite glasses, *Solid State Sci.* 17 (2013) 54–62. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2012.11.013.
- [38] M. Bengisu, Borate glasses for scientific and industrial applications: a review, *J. Mater. Sci.* 51 (2015) 2199–2242. doi:10.1007/s10853-015-9537-4.
- [39] N. Kaur, A. Khanna, Structural characterization of borotellurite and aluminoborotellurite glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 404 (2014) 116–123. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.002.
- [40] H. Bürger, W. Vogel, V. Kozhukharov, M. Marinov, Phase equilibrium, glass-forming, properties and structure of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 403–412. doi:10.1007/BF00553563.
- [41] D. Yardımçı, M. Çelikkbilek, A.E. Ersundu, N. Solak, S. Aydın, Characterization Studies in the Glassy Region of the $\text{TeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ System, *Mater. Chem. Phys.* (2010) 179–184. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.10.042.
- [42] N. Kaur, A. Khanna, P.S.R. Krishna, Preparation and Characterization of Boro-Tellurite Glasses, *Solid State Phys.* 804 (2014) 802–804. doi:10.1063/1.4872761.
- [43] E.C. Paz, J.D.M. Dias, G.H.A. Melo, T.A. Lodi, J.O. Carvalho, P.F. Façanha Filho, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, P.F.F. Filho, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Physical, thermal and structural properties of Calcium Borotellurite glass system, *Mater. Chem. Phys.* 178 (2016) 2–7. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.04.080.
- [44] S.B. CASTOR, J.B. HENDRICK, Rare Earth Elements, in: 1989: pp. 769–792. doi:10.1007/978-3-642-35458-8.
- [45] M.A. Rosas, Conversão ascendente de energia em pós de alumina dopada com érbio e codopada com érbio - itérbio, Diss. Apresentada Ao Programa Pós-Graduação - Univ. Fed. Do Val. Do São Fr. (2009) 95. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [46] E. Percoraro, Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio dopados com Nd^{3+} e de vidros a base de fluoreto de chumbo dopados com Pr^{3+} e $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$,

- Tese Apresentada Ao Programa Pós-Graduação Em Ciência E Eng. Mater. - Univ. São Paulo. (1999) 200.
- [47] F.A.I. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry - a comprehensive text*, 1972.
- [48] J.D. LEE, *Química Inorgânica não tão Concisa*, 5ª ed., São Paulo, 1999.
- [49] F.C. Bernardino, S.A. Lourenço, M.A.T. Silva, N.O. Dantas, Study of optical properties of borosilicate glass doped with Ytterbium as a function of the concentration, (2015) 19–28. doi:10.5433/1679-0375.2015v36n1p19.
- [50] A.F. Londoño, Estudo das propriedades ópticas dos vidros fluorofosforados dopados com Er^{3+} e Pr^{3+} , Tese Apresentada À Área Interunidas Em Ciência E Eng. Mater. - Univ. São Paulo. (1996).
- [51] L.S. COSTA, Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: aplicação aos vidros aluminossilicato de cálcio dopados com érbio, Dep. Física - Univ. Estadual Mar. (2014).
- [52] D.L. Rocco, Estudo espectroscópico dos vidros sódio aluminofosforados: matrizes não dopadas e dopadas com Eu^{3+} e Nd^{3+} , Diss. Apresentada Ao Inst. Física - Univ. São Paulo. (2002).
- [53] L.F. da C. Zonetti, Espectroscopia óptica de vidros dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} , Diss. Apresentados Ao Inst. Física - Univ. São Paulo. (1999).
- [54] E.O. Serqueira, Caracterização e estudo das propriedades ópticas de íons de neodímio em uma matriz vítrea à base de óxidos, Diss. Apresentada Ao Inst. Física - Univ. Fed. Uberlândia. (2005).
- [55] B.M. Walsh, Judd-Ofelt theory: Principles and practices, *Adv. Spectroscopy Lasers Sens.* (2006) 403–433. doi:10.1007/1-4020-4789-4_21.
- [56] G. Boulon, Why so deep research on Yb^{3+} -doped optical inorganic materials?, *J. Alloys Compd.* 451 (2008) 1–11. doi:10.1016/j.jallcom.2007.04.148.
- [57] A.M. FARIAS, Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Er:Yb, Dep. Física - Univ. Estadual Mar. (2010).
- [58] M. Weber, J. Lynch, D. Blackburn, D. Cronin, Dependence of the stimulated emission cross section of Yb^{3+} on host glass composition, *Quantum Electron. IEEE J.* 19 (1983) 1600–1608. doi:10.1109/JQE.1983.1071751.
- [59] M. Ito, C. Goutaudier, Y. Guyot, K. LeblouEBLOU, T. Fukuda, G. Boulon, Crystal growth, Yb^{3+} spectroscopy, concentration quenching analysis and potentiality of laser emission in $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$, *J. Physics-Condensed Matter.* 16 (2004) 1501–1521. doi:10.1088/0953-8984/16/8/029.
- [60] D. Jaque, J.C. Lagomacini, C. Jacinto, T. Catunda, Continuous-wave diode-pumped Yb:glass laser with near 90% slope efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 2–4. doi:10.1063/1.2345828.
- [61] P. V. dos Santos, M.V.D. Vermelho, E.A. Gouveia, M.T. de Araújo, A.S. Gouveia-Neto, Blue cooperative luminescence in Yb^{3+} -doped tellurite glasses excited at 1.064 μm , *J. Chem. Phys.* 6772 (2002) 10–15. doi:10.1063/1.1463397.

- [62] I.F.J. Roberto, O. Uc, L. Armando, D. Torres, Spectroscopic Characterization of Yb³⁺ doped Barium Zirconate, Tese Suubmetida Ao Cent. Investig. En Opt. - León Guajuato. (2008).
- [63] P.G. Barreto, Estudo da influência do itérbio na conversão ascendente de frequências do praseodímio em nanocristais com base em óxido de alumínio, Diss. Apresentada Ao Programa Pós-Graduação Em Física - Univ. Fed. Flum. (2009).
- [64] C.J. da Silva, Efeito térmico e geração de luz visível em amostras vítreas excitadas or radiação no infravermelho, Diss. Apresentada Ao Dep. Física - Univ. Fed. Alagoas. (2002).
- [65] X. Li, Q. Nie, S. Dai, T. Xu, L. Lu, X. Zhang, Energy transfer and frequency upconversion in Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped bismuth-germanate glasses, J. Alloys Compd. 454 (2008) 510–514. doi:10.1016/j.jallcom.2007.02.143.
- [66] P. Nandi, G. Jose, Superfluorescence from Yb- and Yb-Er-doped phosphotellurite glass fibres, Opt. Fiber Technol. 14 (2008) 275–280. doi:10.1016/j.yofte.2008.01.004.
- [67] M.R. Dousti, R.J. Amjad, R.S. Hosseinian, M. Salehi, M.R. Sahar, Photoluminescence study of Sm³⁺ – Yb³⁺ co-doped tellurite glass embedding silver nanoparticles, J. Lumin. 159 (2015) 100–104. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.10.060.
- [68] M.C.P. Tavares, Conversão ascendente de energia dos íons Tb³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺ co-dopados com Yb³⁺ em amostras vítreas sintetizadas via sol-gel e excitadas por radiação infravermleha, Diss. Apresentada Ao Programa Pós-Graduação Em Física Apl. - Univ. Fed. Rural Pernambuco. (2015) 0–104.
- [69] J.A. Sampaio, T. Catunda, Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd₂O₃ e Er₂O₃, Tese Apresentada Ao Inst. Física - Univ. São Carlos. (2001) 200.
- [70] A. Steimacher, Desenvolvimento e Caracterização de Vidros Alumnosilicato de Cálcio dopados com Nd³⁺, Tese Apresentada Ao Dep. Física - Univ. Estadual Mar. (2008) 135.
- [71] A. de G. Rodrigues, J.C. Galzerani, Espectroscopias de infravermelho , Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades, Rev. Bras. Ensino Física. 34 (2012).
- [72] G.M. de Moura, Sais de L-Histidina : crescimento e caracterização por difração de raios-X., Diss. Apresentada Ao Programa Pós-Graduação Em Ciência Dos Mater. - Univ. Fed. Do Maranhão. (2015).
- [73] J. Eneilton, M. Pereira, Espectroscopia vibracional em cristais de ácido trans-cinâmico complexado com európio sob condições extremas, Diss. Apresentada O Programa Pós-Graduação Em Física - Univ. Fed. Do Ceará. (2014).
- [74] J. Krogh-Moe, The structure of vitreous and liquid boron oxide, J. Non-Crystalline Solids. 1 (1969) 269–284. doi:10.1016/0022-3093(69)90025-8.
- [75] D. Maniu, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, Raman study on B₂O₃ - CaO glasses, J. Moleuclar Struct. 651-653 (2003) 485–488. doi:10.1016/S0022-2860(03)00129-7.

- [76] A. Hrubý, Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA, Czechoslov. J. Phys. 22 (1972) 1187–1193. doi:10.1007/BF01690134.
- [77] M. Ionashiro, Giolito - Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial, 2004.
- [78] D. Soury, H. Zaliani, E. Mirdawoodi, M. Zendezhaban, Thermal stability of Sb–V₂O₅–TeO₂ semiconducting oxide glasses using thermal analysis, Measurement. 82 (2016) 19–25. doi:10.1016/j.measurement.2015.12.026.
- [79] J. Willian D. CALLSTER, D.G. TETGWISCH, Materials Science and Engineering an Introduction, 8th ed., 2009.
- [80] G. Lakshminarayana, J. Qiu, M.G. Brik, G.A. Kumar, I. V Kityk, Spectral analysis of RE³⁺ (RE = Er, Nd, Pr and Ho):GeO₂-B₂O₃-ZnO-LiF glasses., J. Phys. Condens. Matter. 20 (2008) 375104. doi:10.1088/0953-8984/20/37/375104.
- [81] A.F. Padilha, Materiais de engenharia, 1997. <http://books.google.com/books?id=8IKJTHS5SfAC&pgis=1>.
- [82] K.V. Krishnaiah, R. Rajeswari, K.U. Kumar, S.S. Babu, I.R. Martín, C.K. Jayasankar, Spectroscopy and radiation trapping of Yb³⁺ ions in lead phosphate glasses, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 140 (2014) 37–47. doi:10.1016/j.jqsrt.2014.02.003.
- [83] C.Z. Tan, J. Arndt, The mean polarizability and density of glasses, Phys. B Condens. Matter. 229 (1997) 217–224. doi:10.1016/S0921-4526(96)01032-0.
- [84] W. Born, Principles Of Optics, 7th ed., 1999.
- [85] STEPANOV; B. I., V.P. GRIBKOVSKII, Theory of Luminescence, London, 1969. doi:10.1049/ep.1969.0274.
- [86] L. Prod'homme, A new approach to the termal change in the refractive index of glass, in: Phys. Chem. Glas., 1960: pp. 119 – 122.
- [87] S. Lakshimi, S.L.S. Rao, G. Ramadevudu, M. Shareefuddin, A. Hameed, M.N. Chary, M.L. Rao, Optical properties of alkaline earth borate glasses, Multicr. Int. J. Eng. Sci. Technol. 4 (2012) 25–35. doi:10.4314/ijest.v4i4.3.
- [88] K. Maheshvaran, K. Marimuthu, Concentration dependent Eu³⁺ doped boro-tellurite glasses - Structural and optical investigations, J. Lumin. 132 (2012) 2259–2267. doi:10.1016/j.jlumin.2012.04.022.
- [89] D.L. Wood, J. Tauc, Weak absorption tails amorphous semiconductors, Phys. Rev. B. 5 (1972).
- [90] A.S. Vemuru, Experimental and theoretical investigation and emission cross-sections in rare earth doped GaN epilayers, Tese Apresentada a Fac. Eng. E Tecnol. - Univ. Ohio. (2008).
- [91] Rodica M. Maartin, Reciprocity between Emission and Absorption for Rare Earth Ions in Glass, Tese Apresentada Ao Inst. Politec. Worcester. (2006).
- [92] V.M. Martins, Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de Nd³⁺, Er³⁺ e Pr³⁺ e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS, Tese Apresentada Apresentada Ao Programa Pós-Graduação Em Física - Univ. Fed. Uberlândia. (2013).

- [93] M. Li, Y. Lin, H. HU, Evaluation of cross sections of rare-earth ions in glass, *Rare-Earth-Doped Mater. Devices IV*. 3942 (2000) 261–266.
- [94] W.L. Barnes, R.I. Laming, E.J. Tarbox, P.R. Morkel, Absorption and emission cross section of Er^{3+} doped silica fibers, *IEEE J. Quantum Electron.* 27 (1991) 1004–1010.
- [95] H. Yin, P. Deng, Z. Zhang, F. Gan, Determination of emission cross section of Yb^{3+} in glasses by the reciprocity method, *Mater. Lett.* 30 (1997) 29–33. doi:10.1016/S0167-577X(96)00166-8.
- [96] L.D. DeLoach, S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway, W.F. Krupke, Evaluation of Absorption and Emission Properties of Yb^{3+} Doped Crystals for Laser Applications, *IEEE J. Quantum Electron.* 29 (1993) 1179–1191. doi:10.1109/3.214504.
- [97] Y.A. Tanko, S.K. Ghoshal, M.R. Sahar, Ligand field and Judd-Ofelt intensity parameters of samarium doped tellurite glass, *J. Mol. Struct.* 1117 (2016) 64–68. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.03.083.
- [98] K. O’Connell, M. Hanson, H. O’Shea, D. Boyd, Linear release of strontium ions from high borate glasses via lanthanide/alkali substitutions, *J. Non. Cryst. Solids.* 430 (2015) 1–8. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.09.017.
- [99] P. Suthanthirakumar, P. Karthikeyan, P.K. Manimozhi, K. Marimuthu, Structural and spectroscopic behavior of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped boro-tellurite glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 410 (2015) 26–34. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.012.
- [100] Y.J. Cha, J.H. Kim, J.-H. Yoon, B.S. Lee, S. Choi, K.S. Hong, E.D. Jeong, T. Komatsu, H.G. Kim, Synthesis, electronic polarizability and β - BaB_2O_4 crystallization in $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 429 (2015) 143–147. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.09.010.
- [101] L. Bolundut, E. Culea, G. Borodi, R. Stefan, C. Munteanu, P. Pascuta, Influence of Sm^{3+} : Ag codoping on structural and spectroscopic properties of lead tellurite glass ceramics, *Ceram. Int.* 41 (2015) 2931–2939. doi:10.1016/j.ceramint.2015.09.047.
- [102] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, A.A. Soejima, Raman spectra of $\text{BO}_3/2 - \text{TeO}_2$ glasses, *J. Non-Crystalline Solids.* 151 (1992) 222–228. doi:10.1016/0022-3093(92)90033-G.
- [103] S.S. Hajer, M.K. Halimah, Z. Azmi, M.N. Azlan, Optical properties of Zinc-Borotellurite doped samarium, *Chalcogenide Lett.* 11 (2014) 553–566.
- [104] C.N. Santos, D.D. Meneses, P. Echegut, D.R. Neuville, a C. Hernandez, a Ibanez, Structural, dielectric, and optical properties of yttrium calcium borate glasses, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 3. doi:10.1063/1.3115796.
- [105] H. Li, Y. Su, L. Li, D.M. Strachan, Raman spectroscopic study of gadolinium (III) in sodium-aluminoborosilicate glasses, 292 (2001) 161–176. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00878-X.
- [106] E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos, Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies, 247 (1991) 1–16. doi:10.1016/0022-2860(91)87058-P.
- [107] R.K. Brow, D.R. Tallant, G.L. Turner, Polyhedral Arrangements in Lanthanum Aluminoborate Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1239–1244.
- [108] S. Rada, M. Culea, E. Culea, Structure of $\text{TeO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ glasses inferred from infrared

- spectroscopy and DFT calculations, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 5491–5495. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.09.009.
- [109] D. Umamaheswari, B.C. Jamalalah, T. Sasikala, I.G. Kim, L.R. Moorthy, Photoluminescence properties of Sm³⁺-doped SFB glasses for efficient visible lasers, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 782–787. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.023.
- [110] A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A.C. Bento, M.L. Baesso, A.N. Medina, Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 3613–3617. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.091.
- [111] R. El-Mallawany, Specific Heat Capacity of Semiconducting Glasses: Binary Vanadium Tellurite, (2016). doi:10.1002/(SICI)1521-396X(200002)177.
- [112] E.C. Paz, T.A. Lodi, B.R.A. Gomes, G.H.A. Melo, F. Pedrochi, A. Steimacher, Optical and spectroscopic investigation on Calcium Borotellurite glass system, *Solid State Sci.* 55 (2016) 106–111. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2016.02.014.
- [113] V. Dimitrov, T. Komatsu, Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical properties of oxide glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 249 (1999) 160–179. doi:10.1016/S0022-3093(99)00317-8.
- [114] N.L. Dai, L.L. Hu, P.X. Lu, Effects of Yb ion concentration on the spectral properties of lead silica glasses, *Opt. Commun.* 253 (2005) 151–155. doi:10.1016/j.optcom.2005.04.075.
- [115] K. Marimuthu, R.T. Karunakaran, S. Surendra Babu, G. Muralidharan, S. Arumugam, C.K. Jayasankar, Structural and spectroscopic investigations on Eu³⁺-doped alkali fluoroborate glasses, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1297–1302. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.04.011.
- [116] A.A. Monteiro, Um estudo da dependência do índice de refração linear com a composição dos vidros teluretos dos sistemas TeO₂-Li₂O-TiO₂ e TeO₂-Li₂O-WO₃, Diss. Apresentada Ao Dep. Física E Química - Univ. Estadual Paul. (2008) 74.
- [117] M.K. Narayanan, H.D. Shashikala, Physical, mechanical and structural properties of BaO-CaF₂-P₂O₅ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 430 (2015) 79–86. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.10.006.
- [118] A.I. Sabry, M.M. El-Samanoudy, Optical, infrared and electrical conductivity of glasses in the TeO₂-B₂O₃ system, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 3930–3935.
- [119] C. Jiang, F. Gan, J. Zhang, P. Deng, G. Huang, Yb: tellurite laser glass with high emission cross-section, *Mater. Lett.* (1999) 209–214. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00132-9.
- [120] C. Jiang, H. Liu, Q. Zeng, X. Tang, F. Gan, Yb:phosphate laser glass with high emission cross-section, *J. Phys. Chem. Solids.* 61 (2000) 1217–1223. doi:10.1016/S0022-3697(99)00419-9.
- [121] A.B. de Souza, Transferência de energia entre íons de Tm³⁺ e Er³⁺ em vidros telurito., Diss. Apresentado Ao Inst. Física - Univ. Fed. Alagoas. (2007).
- [122] R. a H. El-mallawany, Tellurite Glasses Handbook Physical Properties and Data, 2001.
- [123] I.I. Kindrat, B. V Padlyak, A. Drzewiecki, Luminescence properties of the Sm-doped

- borate glasses, *J. Lumin.* 166 (2015) 264–275. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.051>.
- [124] Y. Guyot, A. Steimacher, M.P. Belançon, A.N. Medina, M.L. Baesso, S.M. Lima, L.H.C. Andrade, A. Brenier, A.-M. Jurdyc, G. Boulon, Spectroscopic properties, concentration quenching, and laser investigations of Yb³⁺-doped calcium aluminosilicate glasses, *J. Opt. Soc. Am. B.* 28 (2011) 2510. doi:[10.1364/JOSAB.28.002510](https://doi.org/10.1364/JOSAB.28.002510).
- [125] P. Barua, E.H. Sekiya, K. Saito, A.J. Ikushima, Influences of Yb³⁺ ion concentration on the spectroscopic properties of silica glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 4760–4764. doi:[10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.020](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.020).
- [126] P. Wang, C. Wang, W. Li, M. Lu, B. Peng, Effects of Al₂O₃ on the thermal stability, glass configuration of Yb³⁺-doped TeO₂-K₂O-ZnO- Al₂O₃ based tellurite laser glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 359 (2013) 5–8. doi:[10.1016/j.jnoncrysol.2012.09.031](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.09.031).

4. APÊNDICES

A. Medidas de Calor Específico para as amostras Yb:CaBTeX

Para as medidas de calor específico foi utilizado um calorímetro baseado na relaxação térmica. O sistema é composto por um reservatório térmico de cobre onde um substrato de prata está acoplado (Figura 33). O substrato está revestido por um *shield* interno de cobre e o calorímetro está revestido por um *shield* externo de aço inox, ambos utilizados para que haja uma perda mínima de calor por radiação térmica e proteger o sistema de choques mecânicos. Além disso, os *shields* possuem uma janela para a passagem do feixe laser até o substrato. A amostra é fixada ao substrato com o auxílio da pasta térmica para garantir um melhor contato térmico entre ambos.

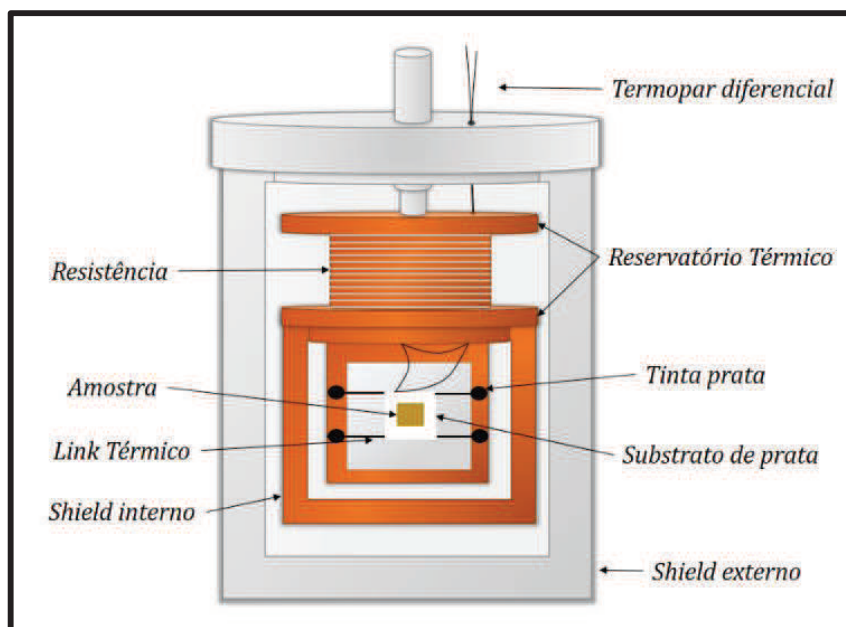


Figura 33. Esquema detalhado do calorímetro.

Um termopar diferencial é responsável por medir a diferença de temperatura entre o sistema (substrato + amostra) e o reservatório térmico e está conectado a um nanovoltímetro. Um controlador de temperatura da marca Lakeshore, modelo 336, foi utilizado para o controle e leitura da temperatura do reservatório térmico. Um laser diodo da marca Z-laser Optoelectronic modelo Z10M18S-F-635-PE, com comprimento de onda de 635 nm e potência de 10 mW, foi utilizado para fornecer potência ao substrato + amostra, que converte a energia em calor, gerando a variação de temperatura. A Figura 34 apresenta o esquema experimental utilizado para as medidas de calor específico para os vidros Yb:CaBTeX .

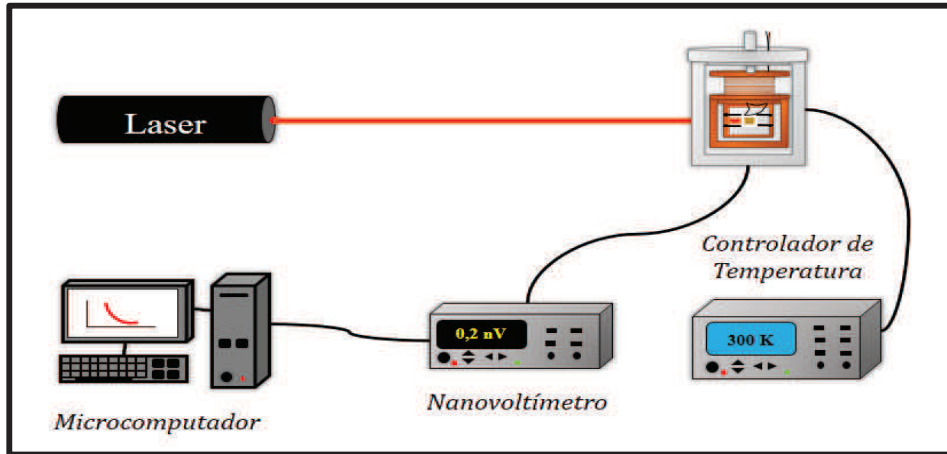


Figura 34. Esquema experimental para as medidas de calor específico.

A potência fornecida pelo feixe laser será absorvida pelo substrato, aquecendo-o e causando uma diferença de temperatura entre o sistema (substrato e reservatório térmico). Parte da energia absorvida pelo substrato é transferida para o reservatório térmico, através do link térmico, do ar e da radiação térmica. Então temos que

$$P = C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T \quad (\text{A.1})$$

na qual, C é a capacidade térmica do sistema, K a condutância efetiva total do sistema e ΔT a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico.

Com a absorção da energia pelo substrato, há um aumento da ΔT e da quantidade de energia térmica transferida para o reservatório térmico. Após um longo tempo, o sistema entra em equilíbrio, onde a energia fornecida ao substrato é transferida para o reservatório térmico e a diferença de temperatura se estabiliza, assim tem-se que:

$$P = K\Delta T_{max} \quad (\text{A.2})$$

Se interrompermos a incidência do feixe laser sobre o substrato, a potência será igual a zero nesse instante e o calor transferido será a energia que ficou acumulada no substrato ($C\Delta T$). Então, considerando $P = 0$ para a equação A.2, temos que

$$0 = C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T \quad (\text{A.3})$$

Conforme há a condução de calor através dos fios, a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico diminui gradualmente, até o ponto onde $T(t) = T(0)$ seguindo a equação (A.4)

$$\Delta T = \Delta T_{m\acute{a}x} e^{-t/\tau} \quad (\text{A.4})$$

na qual τ é o tempo de relaxação térmica dado pela equação (A5)

$$\tau = \frac{C}{K} \quad (\text{A.5})$$

Após determinar os valores de τ , ΔT e P pode-se determinar a capacidade térmica do sistema pela equação seguinte (A.6)

$$C = \frac{\tau P}{\Delta T_{m\acute{a}x}} \quad (\text{A.6})$$

A primeira medida realizada empregou apenas o substrato para obter, com ajuste da curva de decaimento, o $\Delta T_{\text{substrato}}$ e $\tau_{\text{substrato}}$, assim encontrou-se a capacidade térmica (C) do substrato. A segunda medida utilizou-se uma amostra com capacidade térmica conhecida, o alumínio (Al) com pureza de 99,999%, para obtenção dos parâmetros ΔT_{Al} e τ_{Al} para encontrar a potência absorvida pelo sistema. Por último foi realizada as medidas com o substrato e a amostra para a obtenção dos $\Delta T_{\text{sistema}}$ e τ_{sistema} .

O calor específico das amostras foi então determinado de acordo com a equação seguinte

$$c_p = \frac{C_{\text{sistema}} - C_{\text{substrato}}}{m_{\text{amostra}}} = \frac{\frac{P\tau_{\text{sistema}}}{\Delta T_{\text{sistema}}} - \frac{P\tau_{\text{substrato}}}{\Delta T_{\text{substrato}}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (\text{A.7})$$

A potência absorvida é mensurada resolvendo a equação (A.8)

$$P = \frac{C_{\text{padr\~{a}o}}}{\frac{\tau_{\text{total}}}{\Delta T_{\text{total}}} - \frac{\tau_{\text{substrato}}}{\Delta T_{\text{substrato}}}} \quad (\text{A.8})$$

Curvas de decaimento térmico para o substrato e sistema (substrato + amostra) estão apresentadas na figura abaixo (Figura 35).

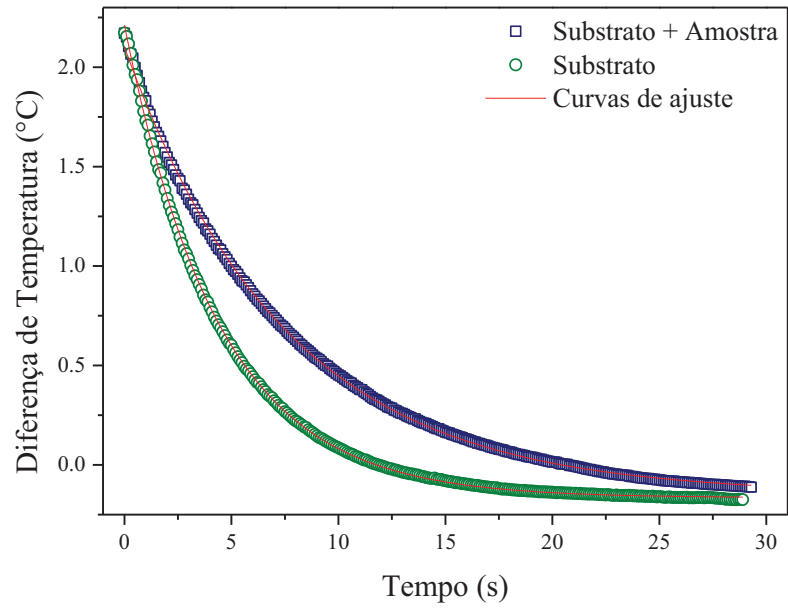


Figura 35. Curvas de decaimento térmico para o substrato e sistema.

B. Cálculo da seção de choque de absorção e emissão

Para calcularmos as seções de choque de absorção e emissão, utilizamos o método de McCumber ou Método de reciprocidade. Para o cálculo da seção de choque de absorção $\sigma_{abs}(\nu)$ temos que

$$\sigma_{abs}(\nu) = \frac{2,303 \log \frac{I_0}{I}}{Nl} \quad (\text{B.1})$$

Considerando que $\log I_0/I$ é absorbância e l a espessura das amostras, temos que a razão entre absorção e a espessura, multiplicada pelo fator 2,303 é o coeficiente de absorção óptica (β). Uma vez que já temos o espectro de coeficiente de absorção óptica para cada vidro Yb:CaBTeX, para facilitar os cálculos, podemos reescrever (B.1) como

$$\sigma_{abs}(\nu) = \frac{\beta}{N} \quad (\text{B.2})$$

na qual N é o número de íons por centímetro cúbico. Os valores de N para os vidros Yb:CaBTeX estão apresentados na Tabela 6. Todos os cálculos foram realizados utilizando um programa de computador.

Após determinar a seção de choque de absorção é possível calcular a seção de choque de emissão. Considerando a frequência ($\nu = c/\lambda$), a fórmula utilizada para o cálculo da seção de choque de emissão para os vidros Yb:CaBTeX pode ser escrita como

$$\sigma_{emi}(\nu) = \sigma_{abs}(\nu) \frac{Z_1}{Z_2} e^{[(E_{z1} - hc\lambda^{-1})/KT]} \quad (\text{B.3})$$

na qual Z_1 e Z_2 são as funções de partição para os multipletos dos níveis fundamental (1) e excitado (2), E_{z1} é a “linha zero” que representa o *gap* de energia entre os componentes menor energia baixos do níveis fundamental e excitado, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, λ é o comprimento de onda, K é a constante de Boltzman e T é a temperatura em K. Os parâmetros e seus respectivas valores e unidades estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 8. Parâmetros, valores e unidades utilizadas para o cálculo da seção de choque de emissão.

Parâmetros	Valores	Unidades
$\sigma_{abs}(\nu)$	-	cm ²
Z_1	4	-
Z_2	3	-
E_{ZL}	1,277	eV
h	$4,135 \times 10^{-15}$	eV/s
c	3×10^{17}	nm/s
λ	-	nm
K	$8,617 \times 10^{-5}$	eV/K
T	300	K